



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

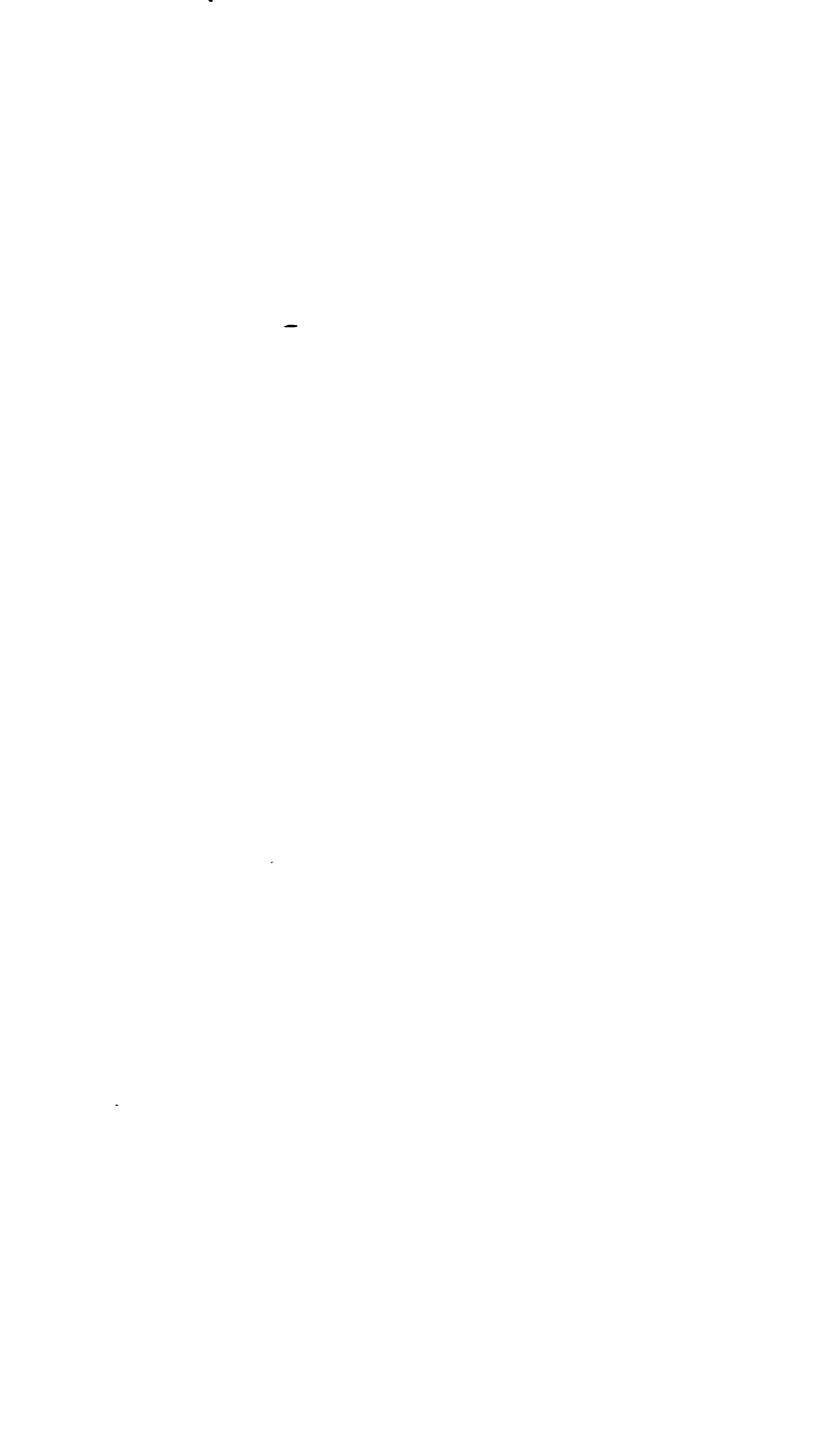
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

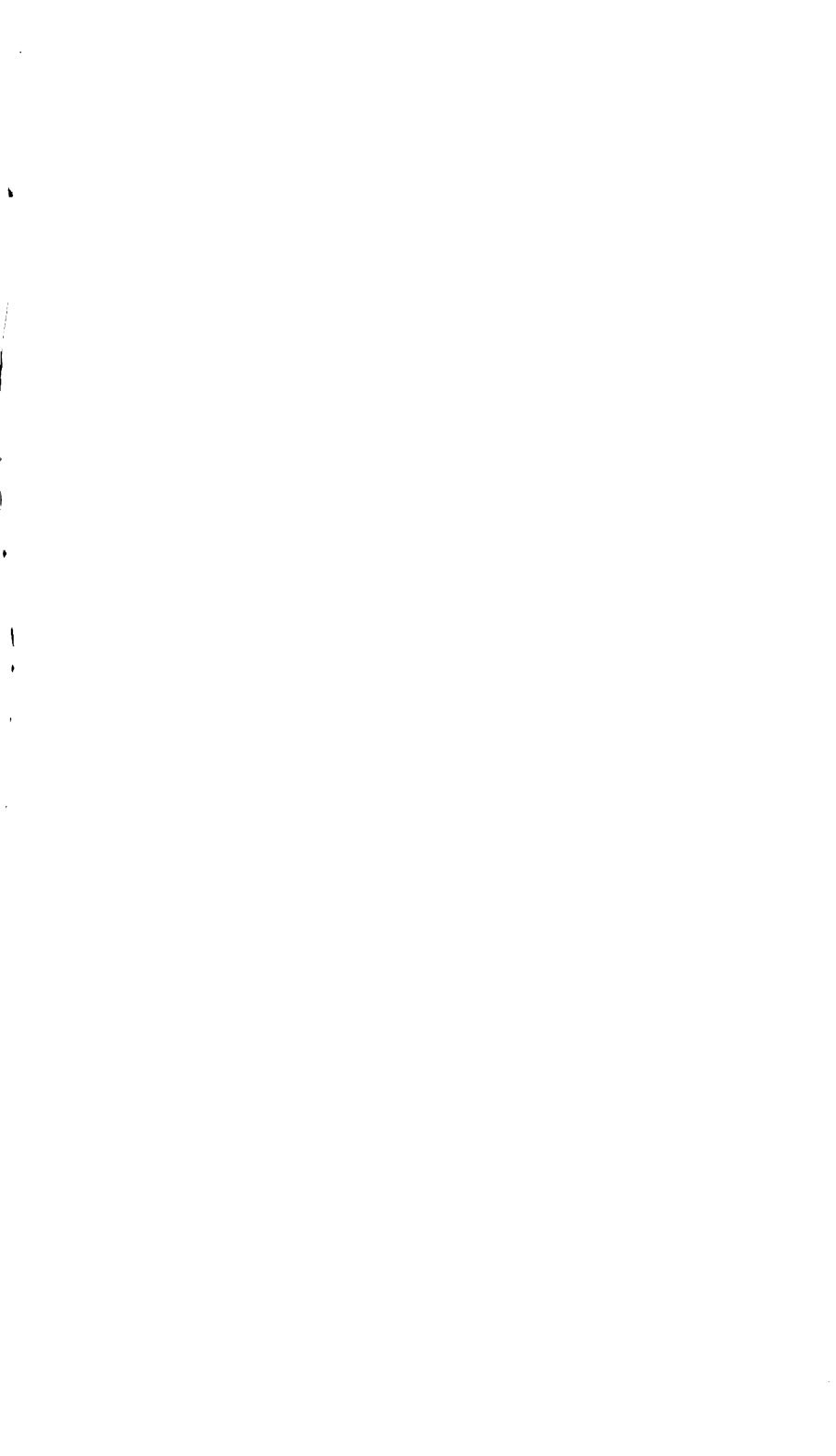
- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.









# **Lehrbuch der Chemie.**



**Erster Band.**

---

**Druck und Papier  
von Friedrich Vieweg und Sohn  
in Braunschweig.**

---



Lehrbuch  
der  
C H E M

von

*Jöns Jakob*  
J. J. Berzelius

Fünfte umgearbeitete Origin

Erster Band.

Mit 2 Kupfertafeln und 19 eingedruckten F

Dresden und Leipzig,  
in der Arnoldischen Buchhan

1843.

116



Chem 428.43

1969 July 20  
Lena Lee (hand)

5 vols in presence of 8/17.58

## V o r r e d e.

---

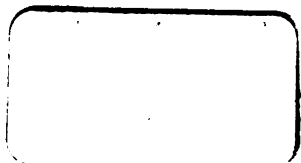
**E**s ist keine leichte Sache, einen guten Plan für ein chemisches Lehrbuch zu entwerfen. Dieses hat einen ganz andern Zweck, als das Handbuch, in welchem die strengste systematische Ordnung die Hauptsache ist. In dem Lehrbuche dagegen muss diejenige Ordnung aufgesucht werden, nach welcher die Wissenschaft am leichtesten begriffen und am besten im Gedächtnisse behalten wird.

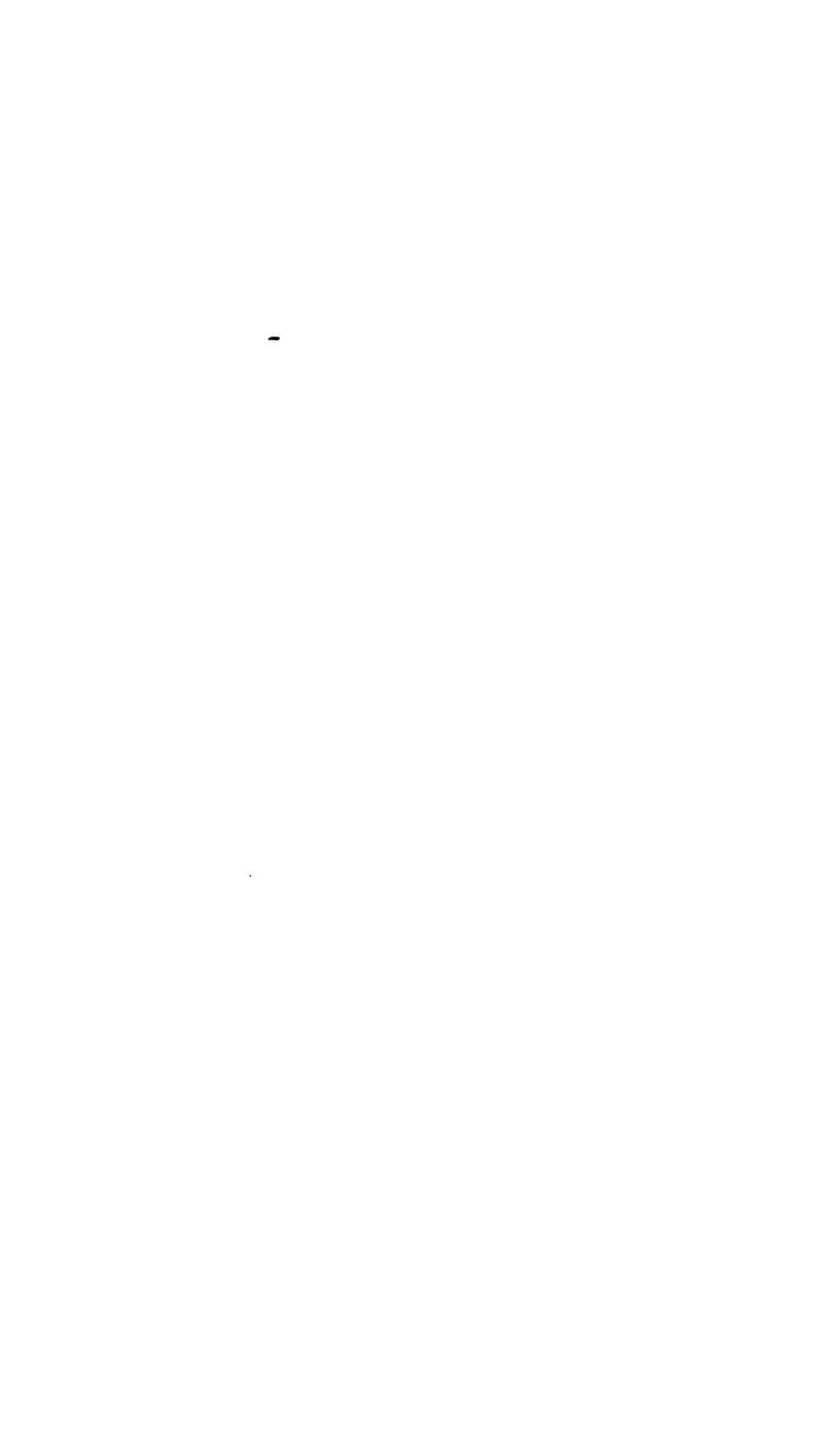
Mehrere haben versucht, diese Ordnung so aufzustellen, dass kein Gegenstand eher erwähnt werden solle, als bis seine Beschreibung vorgekommen sei, und dass der Leser unaufhörlich von wohl bekannten zu unbekanntem Materien geführt werde. Eine solche Ordnung ist in der Chemie unmöglich, und diejenigen, welche sie versuchten, haben dadurch nichts ausgerichtet. Die Aufmerksamkeit festet sich schwerer bei durchaus fremden Gegenständen, und die Abhandlung dessen, was nie die Neugierde gereizt hat, erweckt selten großes Interesse. Die Materien, welche unter dem Studium der Wissenschaft ein und das andere Mal berührt wurden, und von welchen der Anfänger dadurch eine, wenn auch noch so unvollständige, Idee erlangt hat, interessiren bei ihrer vollständigen Beschreibung mehr, als diejenigen, welche durchaus neu sind. Bei Abfassung eines Lehrbuches ist es eine eben so wichtige Sache, wie in dem erzählenden Style der schönen

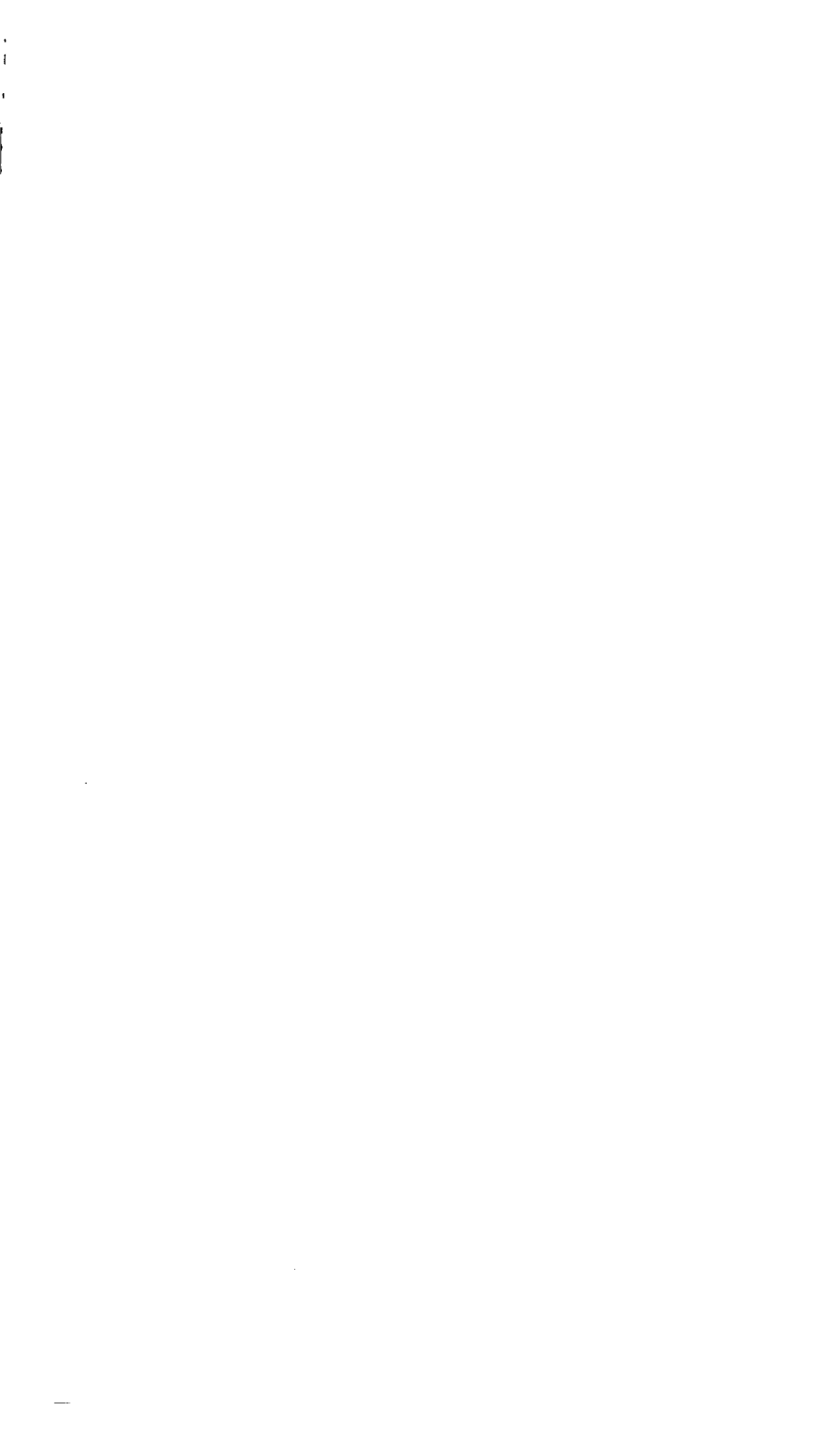
Chem 428.43



HARVARD  
COLLEGE  
LIBRARY













# **Lehrbuch der Chemie.**

---

**Erster Band.**

---

**Druck und Papier  
von Friedrich Vieweg und Sohn  
in Braunschweig.**

---

◦     "     **Lehrbuch**  
"     **der**  
**C H E M I E** "

von  
*Jöns Jakob*  
**J. J. Berzelius.**

---

**Fünfte umgearbeitete Original-Auflage.**

" " "  
**Erster Band.**

---

**Mit 2 Kupfertafeln und 19 eingedruckten Holzschnitten.**

---

**Dresden und Leipzig,**  
**in der Arnoldischen Buchhandlung.**

**1843.**

116



Chem 428.43

1944, July 20  
London, E. W.

5.145 in paper series 8 17.52

## V o r r e d e.

---

Es ist keine leichte Sache, einen guten Plan für ein chemisches Lehrbuch zu entwerfen. Dieses hat einen ganz andern Zweck, als das Handbuch, in welchem die strengste systematische Ordnung die Hauptsache ist. In dem Lehrbuche dagegen muss diejenige Ordnung aufgesucht werden, nach welcher die Wissenschaft am leichtesten begriffen und am besten im Gedächtnisse behalten wird.

Mehrere haben versucht, diese Ordnung so aufzustellen, dass kein Gegenstand eher erwähnt werden solle, als bis seine Beschreibung vorgekommen sei, und dass der Leser unaufhörlich von wohl bekannten zu unbekanntem Materien geführt werde. Eine solche Ordnung ist in der Chemie unmöglich, und diejenigen, welche sie versuchten, haben dadurch nichts ausgerichtet. Die Aufmerksamkeit festet sich schwerer bei durchaus fremden Gegenständen, und die Abhandlung dessen, was nie die Neugierde gereizt hat, erweckt selten großes Interesse. Die Materien, welche unter dem Studium der Wissenschaft ein und das andere Mal berührt wurden, und von welchen der Anfänger dadurch eine, wenn auch noch so unvollständige, Idee erlangt hat, interessiren bei ihrer vollständigen Beschreibung mehr, als diejenigen, welche durchaus neu sind. Bei Abfassung eines Lehrbuches ist es eine eben so wichtige Sache, wie in dem erzählenden Style der schönen

Literatur, die Neugierde des Lesers zuvor zu spannen, ehe sie befriedigt wird. Wird dieser Endzweck erreicht, so kostet das Studium der Wissenschaft keine Mühe, wird er verfehlt, so kann es in eine mühevollende Arbeit umgewandelt werden, welche einen beharrlichen Vorsatz erfordert.

Die Ordnung, welche ich bei Abhandlung dieser Wissenschaft gewählt habe, ist nicht die vollkommen systematische. Ich habe diese in dem Falle aufopfern zu müssen geglaubt, wo diese Aufopferung gröfsere Leichtigkeit für den Anfänger mit sich führt.

Im Allgemeinen giebt es zwei Hauptmethoden für die Aufstellung der Wissenschaft in einem Lehrbuche. Entweder sucht man, so lange es ohne Nachtheil geschehen kann, dasselbe zu einer Zusammenstellung der Monographien von den einfachen Körpern zu machen, und sammelt, nach einer gewissen Ordnung, um nicht auf zwei oder mehreren Stellen einen zusammengesetzten Körper beschreiben zu müssen, die Verbindungen eines jeden in einem Zusammenhange. Dieses ist, meiner Meinung nach, unleugbar die Form, nach welcher die Wissenschaft in den engsten Rahmen gefasst, und in welcher sie am besten dem Gedächtnisse eingepägt werden kann.

Oder auch, man handelt zuerst alle die einfachen Körper ab, und dann, nach einer gegebenen Ordnung, die Verbindung aller mit einem jeden besonders, hierauf die Verbindung dieser Verbindungen mit einander, und geht auf diese Weise von dem einfachen zu dem mehr und mehr zusammengesetzten über. Diese Methode scheint im ersten Augenblicke am besten alle Forderungen für ein Lehrbuch zu erfüllen. Ihre guten Eigenschaften bestehen hauptsächlich darin, dass man mit allen Elementen bekannt wird, ehe man einige Zusammensetzungen kennen lernt; und weil sie Verbindungen von einer Art beisammen beschreibt, z. B. die der brennbaren Körper mit Sauerstoff, so hat man Gelegenheit, dem Einzelnen eine allgemeine Beschreibung der gemeinschaftlichen Charaktere

der oxydirten Körper vorausgehen zu lassen, und diese allgemeine Auseinandersetzung der gemeinschaftlichen Eigenschaften einzelner Klassen der Körper ist gerade dasjenige, was das Lehrbuch charakterisirt, und welches das eigentlich Wissenschaftliche in sich trägt.

Auf der andern Seite ist es gleichwohl von keiner Wichtigkeit für denjenigen, welcher in das Gebiet der Wissenschaft tritt, dass er sogleich mit allen den Stoffen bekannt werde, welche die Wissenschaft für Elemente anzunehmen genöthigt ist. Viele davon sind sowohl selten, als auch von geringem Interesse, und die Beschreibung der Art ihrer Darstellung in isolirtem Zustande, verlangt schon einen nicht unbedeutenden Vorrath von Kenntnissen, wenn ihr gefolgt und wenn sie verstanden werden soll. Dagegen kommen andere von diesen Elementen sehr allgemein vor, und mehrere von ihren gegenseitigen Verbindungen bilden die vorzüglichsten Mittel, deren man sich in der Chemie bedient, um Erscheinungen oder Verbindungen hervorzubringen, um Zusammensetzungen zu trennen oder zu bewirken. Und mit diesen muss man sich zuerst bekannt machen. Die Luft, das Wasser, und die Bestandtheile dieser, der Schwefel und der Phosphor mit ihren Säuren, Salpetersäure, Chlor und seine Säuren, die Alkalien und Erden, sind Körper, mit welchen man vorzugsweise vor den anderen bekannt werden muss, und deren Kenntniss für jeden neuen Schritt erforderlich ist, welchen man in der Wissenschaft weiter machen will. Dagegen würde man eine ganz klare und ausgedehnte Kenntniss von dem theoretischen Theile der Wissenschaft haben, und dabei mit zwei Drittheilen der Metalle ganz unbekannt sein können.

Die letztere Aufstellungsart hat auferdem den Uebelstand, dass sie die Thatsachen über ein weiter ausgedehntes Feld austreut, oder dass sie dieselben, um mich des schon gebrauchten Gleichnisses zu bedienen, in einen zu weit ausgestreckten Rahmen fasst. Es ist im Allgemeinen oft der Fall,

dass ein großer Theil von Thatsachen im Zusammenhang mit anderen ein Interesse erlangt, welches sie für sich selbst nicht in demselben Grade besitzen, und es ist eine große Kunst, jede Thatsache an der Stelle anzuführen, wo sie die größte Aufmerksamkeit erregt. Bei der beständigen Trennung derjenigen Verbindungen, welche ein und derselbe Körper giebt, wird das Register, durch welches sie zusammengestellt werden müssen, öfters einer der wesentlichsten Theile des Buches, und es geschieht oft, dass die Beschreibung eines Körpers in dem Augenblicke abgebrochen wird, in welchem sie das größte Interesse zu erwecken angefangen hat, um dann lange nachher in einem andern Abschnitte wieder aufgenommen zu werden, nachdem der Eindruck geschwächt oder verschwunden ist. Wenn man außerdem in Lehrbüchern, welche nach dieser Methode aufgefasst sind, die Beschreibung von z. B. dem einen Oxyde nach dem andern liest, so theilt sich die Aufmerksamkeit unter eine große Menge von Gegenständen von ungefähr gleichem Interesse, welche nicht durch eine solche Grundidee verbunden werden, wie z. B. das Radical ist, in allen seinen Verbindungen mit einzelnen Körpern. In gegenwärtiger Arbeit habe ich die guten Seiten der zuletzt angeführten Aufstellungsmethode mit dem zuerst angeführten Principe für die Anordnung zu vereinigen gesucht.

Die Chemie zerfällt in zwei charakteristisch verschiedene Theile, in die unorganische und die organische Chemie. Die unorganische wird in den drei ersten Theilen abgehandelt; die organische nimmt die folgenden Theile ein, mit Ausnahme des letzten, welcher die Beschreibung von Operationsmethoden und Apparaten, so wie die Erklärung von Kunstwörtern enthält.

Von der unorganischen Chemie enthält der erste Theil die allgemeinen Grundbegriffe, durch welche die Chemie mit der Physik zusammenhängt, als Lehre von Materie und Kräften, den Antheil, den Elektrizität, Licht und Wärme an den chemischen Erscheinungen haben, kurz die Grundlage, auf welcher



die jetzige chemische Theorie ruht. Diese Abtheilung ist für die vorliegende Auflage gänzlich umgeschrieben, angemessen dem, was, wie mir schien, mehr oder weniger sicher aus der bis heute gewonnenen Erfahrung geschlossen werden kann. Darauf folgen die Metalloide mit ihren wechselseitigen Verbindungen, in der Ordnung, dass bei jedem einzelnen die Verbindungen angeführt werden, die es mit den vorhergehenden bildet. Einige dieser Verbindungen sind von weit größerer Wichtigkeit als die übrigen, und bilden Klassen von Körpern, die eine gemeinschaftliche ausführlichere Behandlung erfordern und daher besonders zusammengestellt sind, wie die Sauerstoffsäuren, Wasserstoffsäuren und Sulfide. Zu den wechselseitigen Verbindungen der Metalloide gehören auch, was wir nennen zusammengesetzte Radicale, von denen einige die unorganische Natur hervorbringt. Um an einem Ort den Begriff von zusammengesetzten Radicalen und Beispiele von ihrem Verhalten mittheilen zu können, musste ich aus der organischen Chemie verschiedene Beispiele entlehnen; sie sind unter den Säuren mit zusammengesetztem Radical angeführt, sind jedoch alle, mit Ausnahme der Weinsäure (Tartrylsäure) Producte von auf unorganisch chemischem Wege bewirkten Metamorphosen, und gehören also eben so richtig zu der einen wie zu der andern dieser Abtheilungen der Chemie. In einem Lehrbuche ist außerdem die Klarheit und Vollständigkeit in der Darstellung der Ansichten der Hauptzweck, dem zuweilen die streng systematische Ordnung geopfert werden muss.

Der zweite Theil enthält die Metalle nebst ihren Verbindungen mit den Metalloiden und ihren Verbindungen unter einander.

Der dritte enthält die Salze mit den im ersten und zweiten Theile beschriebenen Säuren, worauf eine kurze Darstellung der Grundlage für die Atomgewichts-Berechnungen und eine tabellarische Aufstellung der Zusammensetzung und Atomgewichte derjenigen Grundstoffe und ihrer Oxyde und solcher Salze folgt, welche für analytische Berechnungen am allge-

meinsten angewendet werden. Die Erfahrung scheint gezeigt zu haben, dass die weitläufigeren Tabellen der vorigen Auflage für die praktische Anwendung entbehrlich sind.

Die Geschichte der Wissenschaft, so interessant sie auch ist, macht doch keinen wesentlichen Theil von der Wissenschaft selbst aus. Sie hat daher keine Stelle in diesem Lehrbuche erhalten. Ich habe indessen die Geschichte merkwürdigerer Theorien angeführt, ich habe erwähnt, wann und von wem diejenigen Körper entdeckt worden sind, welche wir nicht seit Alters her kennen, und ich habe gesucht, den ausgezeichneten Talenten Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, welche zur Umschaffung oder Erweiterung der Wissenschaft beigetragen haben, so wie denjenigen, durch deren Wirksamkeit sie noch immer erweitert wird; aber ich habe nicht mit der ängstlichen Genauigkeit, welche dem Geiste der gegenwärtigen Zeit eigen zu sein scheint, bei Erwähnung neu hinzugekommener, weniger wichtiger, wiewohl immer interessanter Beobachtungen, den Namen des Chemikers genannt, dem man sie zu verdanken hat. Dies, so wie die Citationen der Schriften, aus welchen die einzelnen Thatfachen zusammengetragen sind, kommt ganz und gar dem Handbuche zu, welches das Promemoria des ausgebildeten Chemikers ist; sie interessiren aber nicht die Wissenschaft, welche der ausschließliche Gegenstand des Anfängers und folglich auch des Lehrbuches ist.

Der Werth eines Lehrbuches beruht aufser auf der Ordnung in den Gegenständen, auch auf der Weise, auf welche sie vorgetragen werden. Ich habe mich bestrebt, in der Darstellung so deutlich zu sein, als es mir möglich gewesen ist, und ich habe, besonders im Anfange, mir vorgestellt, dass der Leser keine vorhergegangene Kenntniss von eigentlicher Chemie habe. Einige physikalische Kenntnisse musste ich voraussetzen. Ich habe vorzugsweise den erzählenden Styl gewählt, sorgfältig die häufigen Unterbrechungen und Unterabtheilungen

vermieden, welche die Beschreibung eines jeden Körpers gleichsam zu einer Anfüllung eines gedruckten Formulars machen, und ich habe, so viel als möglich war und es die Natur der Materie zuliefs, das Lehrbuch unterhaltend zu machen gesucht.

Es konnte mir nicht entgehen, dass, wenn mir auch der Höchste Leben und Kräfte zur Vollendung noch dieser Auflage, deren erster Theil nun dem Publikum übergeben wird, vergönnen sollte, diese doch die letzte werden müsse. Aus diesem Grunde glaubte ich sie so umarbeiten zu müssen, dass ich darin die Schluss-Ansichten niederlegen konnte, die sich bei mir als die wahrscheinlicheren geltend gemacht haben, in dem langen Zeitraum, in welchem ich so glücklich war mit ununterbrochener Aufmerksamkeit die Entwicklung der Wissenschaft, von den ersten Jugendjahren der antiphlogistischen Chemie an bis auf die jetzige Zeit, verfolgen zu können — glücklich, wenn unter dem Vielen, was eine zukünftige erweiterte Erfahrung ändern oder berichtigen wird, wenigstens Einiges sich als richtig aufgefasst erweist. Mit dem vollen Gefühl der Unsicherheit in unseren theoretischen Ansichten, die wir doch nicht entbehren können, habe ich gestrebt, bei ihrer Darstellung dem Leser keine festere Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit beizubringen, als sie mir zu verdienen scheinen, und habe daher stets seine Aufmerksamkeit auf das Unsichere in der Wahl der Erklärungsarten gerichtet. Es ist ein großes Hinderniss für das Fortschreiten einer Wissenschaft, wenn man Ueberzeugung von der Richtigkeit von Solchem beibringen will, was unsicher ist. Was man glaubt, unterwirft man keiner weitem Untersuchung, und die Geschichte der Wissenschaft zeigt, dass ein eingewurzelter Glaube an theoretische Begriffe oft nicht den handgreiflichsten Beweisen von ihrer Unrichtigkeit gewichen ist. Viele der Vertheidiger des Phlogistons brauchten eine langwierige Entwicklung der Lehre von der Oxydation, um von ihrer Richtigkeit überzeugt zu werden, und mehrere

ausgezeichnete Männer darunter starben mit dem Glauben an das Phlogiston. Allein wenn auch unsere Theorien nicht als Glaubensartikel zu betrachten sind, so wäre es auf der andern Seite ein großer Fehler, sie leichtsinnig aufzugeben für solchen leichten Kram, wie er jetzt so oft in den überzeugendsten Phrasen ausgedient wird und der einen Tag lang glänzt und dann vergeht.

Die für diese Auflage gemachten bedeutenden Umarbeitungen und Zusätze sind aus der schwedischen Handschrift unter Aufsicht des Herrn Professors Wöhler übersetzt worden, der aus vieljähriger Freundschaft und Ergebenheit für den Verfasser vermocht wurde, ungeachtet der vielen Amtspflichten, die ihm gegenwärtig obliegen, die letzte Hand an eine Arbeit zu legen, die in seinen jüngeren Jahren und bei minder strengen Berufsgeschäften, während zweier Decennien in wiederholten Auflagen, durch seine Hülfe dem deutschen Publikum zugänglich gemacht worden ist. Es sei mir gestattet, ihm für diese wichtige Probe seiner fortdauernden Freundschaft hier öffentlich meine große Verbindlichkeit, meinen schuldigen Dank zu bezeugen.

Stockholm, im November 1842.

Jac. Berzelius.

# Inhalt des ersten Bandes.

	Seite
<b>Einleitung:</b>	
Begriff von Chemie . . . . .	1
Historische Uebersicht ihrer Entwicklung . . . . .	1
<b>Materien und Kräfte . . . . .</b>	<b>6</b>
<b>Allgemeine Begriffe von einfachen und zusammengesetzten Körpern . . . . .</b>	<b>7</b>
Grundstoffe . . . . .	7
Analyse . . . . .	9
Aequivalente oder Mischungsgewichte . . . . .	10
Ursache der chemischen Proportionen . . . . .	10
Atomgewicht . . . . .	13
Isomerie . . . . .	13
Allotropie . . . . .	16
Zusammengesetzte Atome ungleicher Ordnungen . . . . .	16
<b>Allgemeine Begriffe von der Vereinigungs- und der Zusammenhangs-Kraft . . . . .</b>	<b>17</b>
Vereinigungskraft (Affinität) . . . . .	18
Substitution und Reduction . . . . .	19
Einfluss von Nebenumständen auf die Vereinigungskraft . . . . .	20
Zusammenhangskraft (Cohäsion) . . . . .	22
Aggregationsformen . . . . .	22
Form und Gröfse der Atome . . . . .	22
Krystallisation . . . . .	23
Dimorphie . . . . .	24
Abstand der Atome von einander . . . . .	24
Moleküle . . . . .	25
Molekül-Volumen . . . . .	26
Isomorphie . . . . .	27
Amorphie . . . . .	28
Niederschlag . . . . .	29
<b>Die Dynamide . . . . .</b>	<b>30</b>
<b>Licht . . . . .</b>	<b>31</b>
Chemischer Einfluss des Lichts im Allgemeinen . . . . .	31
Prismatisches Farbenbild, ungleiche Wirkung seiner beiden Enden . . . . .	32
<b>Wärme . . . . .</b>	<b>34</b>
Scheinbare Verwandlung von Licht in Wärme . . . . .	35
Strahlende und gehemmte Wärme . . . . .	36

	Seite
Wirkung der Wärme auf die Zusammenhangskraft . . . . .	36
Temperatur . . . . .	38
Freie Wärme . . . . .	40
Specifische Wärme . . . . .	42
Gebundene Wärme . . . . .	44
Tropfbarflüssiger Zustand . . . . .	44
Luftförmigflüssiger Zustand . . . . .	48
Permanente Gase . . . . .	51
Coërcibele Gase . . . . .	52
Unbeständige Gase . . . . .	53
Destillation und Sublimation . . . . .	54
Abdunstung . . . . .	54
Dilatations- Coëfficient der Gase . . . . .	55
Diffusibilität der Gase . . . . .	57
Atomistische Constitution derselben . . . . .	59
Künstliche Kälte . . . . .	62
Einfluss der Wärme auf die Vereinigungskraft . . . . .	66
Elektricität . . . . .	67
Franklin's Theorie . . . . .	67
Symmer's Theorie . . . . .	68
Elektrische Polarität . . . . .	70
Contact-Elektricität . . . . .	76
Die elektrische Säule . . . . .	78
Der elektrische Strom . . . . .	87
Elektromagnetische Erscheinungen . . . . .	90
Thermomagnetische Erscheinungen . . . . .	92
Chemische Wirkungen des hydroelektrischen Stroms . . . . .	92
Vermuthungen über die Ursache dieser Erscheinungen . . . . .	102
Elektrochemische Theorie . . . . .	105
Die katalytische Kraft . . . . .	110
Historisches über die Entwicklung der Elektricitäts-Lehre . . . . .	115

## UNORGANISCHE CHEMIE.

Classification der Grundstoffe . . . . .	117
Chemische Zeichen und Formeln . . . . .	120
Metalloïde.	
I. Sauerstoff . . . . .	126
Verbrennung, Oxydation . . . . .	133
Oxydirte Körper . . . . .	136
Geschichte der Verbrennungstheorie . . . . .	140
II. Wasserstoff . . . . .	146
Verbrennung, Knallgas . . . . .	151
Anzündung durch katalytische Wirkung . . . . .	157
Aëronautik . . . . .	161
III. Stickstoff . . . . .	165
Verbindungen . . . . .	171
IV. Schwefel . . . . .	174
Verbindungen . . . . .	183
V. Phosphor . . . . .	187
Oxydation . . . . .	197
Phosphorwasserstoff . . . . .	200
Phosphorstickstoff . . . . .	211
Phosphor und Schwefel . . . . .	213
VI. Chlor . . . . .	217
Verbindungen . . . . .	225
Chlorstickstoff . . . . .	227
Schwefelchloride . . . . .	231

	Seite
Phosphorchloride . . . . .	235
Chlor mit Wasser . . . . .	240
VII. Brom . . . . .	244
Verbindungen . . . . .	247
Bromstickstoff . . . . .	248
Bromschwefel . . . . .	248
Phosphorbromide . . . . .	249
Chlorbrom . . . . .	249
Brom mit Wasser . . . . .	249
VIII. Jod . . . . .	250
Verbindungen . . . . .	256
Jodstickstoff . . . . .	256
Jodschwefel . . . . .	257
Jodphosphor . . . . .	258
Chlorjod . . . . .	258
Bromjod . . . . .	260
Jodstärke . . . . .	260
IX. Fluor . . . . .	262
Allgemeine Betrachtungen über Chlor, Brom, Jod und Fluor . . . . .	264
X. Kohlenstoff . . . . .	267
Diamant . . . . .	268
Graphit . . . . .	271
Organische Kohle . . . . .	272
Fällung aufgelöster Materien durch Kohle . . . . .	275
Absorption von Gasen durch Kohle . . . . .	283
Oxydation des Kohlenstoffs . . . . .	287
Kohlenwasserstoffarten . . . . .	292
Kohlenstickstoff . . . . .	298
Schwefelkohlenstoff . . . . .	300
Kohlenchloride . . . . .	301
Kohlenbromid . . . . .	311
Kohlenjodid . . . . .	312
XI. Bor . . . . .	313
Schwefel-, Chlor-, Fluor-Bor . . . . .	317
XII. Kiesel . . . . .	319
Schwefelkiesel . . . . .	325
Chlorkiesel . . . . .	325
Brom- und Fluorkiesel . . . . .	327
Oxon . . . . .	329
Cyan . . . . .	331
Paracyan . . . . .	334
Verbindungen . . . . .	338
Phosphorcyan . . . . .	339
Chlorcyan . . . . .	340
Cyanamid . . . . .	344
Bromcyan . . . . .	345
Jodcyan . . . . .	346
Die atmosphärische Luft . . . . .	347
Zusammensetzung . . . . .	349
Verbrennung in der Luft . . . . .	357
Natur der Flamme . . . . .	358
Verbrennung von Kohlen in Oefen . . . . .	361
Verlöschen brennender Körper . . . . .	365
Quelle des Sauerstoffs . . . . .	367
Verbindungen der Metalloide und einiger aus ihnen zusammen- gesetzter Körper mit Sauerstoff . . . . .	370
Sauerstoffverbindungen des Wasserstoffs . . . . .	370

	Seite
<b>Wasser</b> . . . . .	370
Zusammensetzung und Bildung . . . . .	373
Eis . . . . .	375
Elasticität des Wassers . . . . .	377
Größte Dichtigkeit . . . . .	378
Wassergas . . . . .	384
Verdunstung, Luftfeuchtigkeit . . . . .	385
Vorkommen des Wassers in der Natur . . . . .	401
Wolken und Regen . . . . .	403
Schnee, Hagel, Nebel, Thau . . . . .	406
Regenwasser, Schneewasser . . . . .	413
Quellen . . . . .	415
Flüsse . . . . .	419
Meerwasser . . . . .	420
Destillirtes Wasser . . . . .	421
Befuchtung . . . . .	423
Auflösung . . . . .	424
Abscheidung aufgelöster Körper aus Lösungsmitteln . . . . .	429
Krystallwasser . . . . .	433
Auflösung der Gase in Flüssigkeiten . . . . .	438
Wasserstoffsuperoxyd . . . . .	446
<b>SAUERSTOFFSAEUREN UND OXYDE</b> . . . . .	454
Wasserhaltige Säuren . . . . .	455
Sättigungscapacität . . . . .	455
Gepaarte Säuren . . . . .	459
<b>Säuren mit einfachem Radical.</b>	
<b>I. Säuren des Schwefels</b> . . . . .	462
<b>A. Monothionsäuren</b> . . . . .	463
1. Schwefelsäure . . . . .	463
Schwefelsäure mit Schwefel . . . . .	464
Schwefel - Aci - Chloride . . . . .	485
Schwefel - Aci - Jodid . . . . .	491
2. Schweflige Säure . . . . .	491
Schwefelsaure schweflige Säure . . . . .	497
<b>B. Dithionsäuren</b> . . . . .	498
1. Unterschwefelsäure, Dithionsäure . . . . .	498
2. Unterschweflige oder dithionige Säure . . . . .	501
<b>C. Trithionsäure</b> . . . . .	503
<b>D. Tetrathionsäure</b> . . . . .	507
<b>II. Säuren und Oxyde des Stickstoffs.</b>	
1. Salpetersäure . . . . .	507
2. Salpetrige Säure . . . . .	520
3. Stickstoffoxyd . . . . .	522
Schwefelsaures Stickoxyd . . . . .	524
Salpetersaures Stickoxyd . . . . .	528
4. Stickstoffoxydul . . . . .	535
<b>III. Säuren und Oxyd des Phosphors</b>	
1. Phosphorsäure . . . . .	542
<sup>a</sup> Phosphorsäure, Metaphosphorsäure . . . . .	544
<sup>l</sup> Phosphorsäure, Paraphosphorsäure . . . . .	548
<sup>c</sup> Phosphorsäure, gewöhnliche Phosphorsäure . . . . .	549
Phosphor - Aci - Chlorid mit Schwefel - Aci - Chlorid . . . . .	557
2. Phosphorige Säure . . . . .	558
3. Unterphosphorige Säure . . . . .	562
4. Phosphoroxyd . . . . .	563
Phosphorsaures Phosphoroxyd . . . . .	568
<b>IV. Säuren des Chlors</b> . . . . .	569



# Inhalt

xvii

Seite

1. Ueberchlorsäure . . . . .	572
2. Chlorsäure . . . . .	577
3. Chloroxyd . . . . .	579
4. Chlorige Säure . . . . .	582
5. Unterchlorige Säure . . . . .	585
V. Säuren des Broms	
1. Bromsäure . . . . .	594
2. Unterbromige Säure . . . . .	595
VI Säuren und Oxyd des Jods	
1. Ueberjodsäure . . . . .	596
2. Jodsäure . . . . .	598
3. Die übrigen Verbindungen des Jods mit Sauerstoff . . . . .	603
VII Säuren und Oxyd des Kohlenstoffs.	
1. Kohlensäure . . . . .	605
Kohlen-Aci-Chloride . . . . .	619
2. Oxalsäure . . . . .	623
Oxal-Aci-Chlorid, Chloroxalsäure . . . . .	629
Oxal-Aci-Quinquechlorid . . . . .	634
Oxaminsäure und Oxamid . . . . .	637
3. Kohlenoxyd . . . . .	642
4. Mesoxalsäure . . . . .	645
5. Mellithsäure . . . . .	647
7. u. 8. Rhodizin- und Krokonsäure . . . . .	650
VIII. Borsäure . . . . .	660
IX. Kieselsäure . . . . .	665
Säuren mit zusammengesetztem Radical . . . . .	672
1. Formylsäure, Ameisensäure . . . . .	678
Formylsulfid . . . . .	685
Formylchlorid . . . . .	686
Formylchlorid mit Kohlen-Aci-Chlorid (Chloral) . . . . .	686
Formylsuperchloride . . . . .	690
Formylbromide . . . . .	694
Formylsuperjodid . . . . .	697
Cyanformyl . . . . .	698
2. Acetylsäure, Essigsäure . . . . .	698
Formyloxyd-Schwefelsäure . . . . .	705
Acetylige Säure . . . . .	706
Unteracetylige Säure . . . . .	708
Acetylchloride . . . . .	709
Acetyl-Aci-Chloride . . . . .	713
Verbindungen des Acetylsulfids . . . . .	716
Acetylbromide . . . . .	719
Acetyljodid . . . . .	720
3. Tartrylsäure, Weinsäure . . . . .	720
4. Succinylsäure, Bernsteinsäure . . . . .	731
Succinschwefelsäure . . . . .	736
Succinamid . . . . .	739
5. Säuren des Cyans . . . . .	741
Cyansäure . . . . .	741
Paracyansäure, Knallsäure . . . . .	746
Untercyanige Säure . . . . .	752
6. Parabansäure . . . . .	753
7. Anebensäure, Oxalursäure . . . . .	755
8. Cyanurensäure, Cyanursäure . . . . .	756
9. Euchronsäure und Paramid . . . . .	763
WASSERSTOFFSAEUREN . . . . .	768
1. Chlorwasserstoffsäure . . . . .	771

	Seite
2. Bromwasserstoffsäure . . . . .	784
Verbindung mit Phosphorwasserstoff . . . . .	786
3. Jodwasserstoffsäure . . . . .	787
Verbindung mit Phosphorwasserstoff . . . . .	790
4. Fluorwasserstoffsäure . . . . .	792
Borsuperfluorid . . . . .	801
Fluorborsäure . . . . .	803
Bor-Fluorwasserstoffsäure . . . . .	805
Kieselsuperfluorid . . . . .	807
Kiesel-Fluorwasserstoffsäure . . . . .	809
Fluorkiesel und Borsäure . . . . .	813
5. Cyanwasserstoffsäure . . . . .	814
6. Mellan und Mellanwasserstoffsäure . . . . .	826
7. Rhodan und Rhodanwasserstoffsäure . . . . .	829
8. Xanthan und Xanthanwasserstoffsäure . . . . .	834
Sogenanntes Schwefelcyan . . . . .	837
9. Rubean und Rubeanwasserstoffsäure . . . . .	840
10. Flavean und Flaveanwasserstoffsäure . . . . .	843
<b>SULFIDE . . . . .</b>	
1. Wasserstoffsulfid . . . . .	847
Wasserstoffsupsulfuret . . . . .	853
2. Stickstoffsulfid . . . . .	855
3. Sulfurete und Sulfide des Phosphors . . . . .	857
4. Kohlensulfid . . . . .	879
Verbindung mit Wasserstoffsulfid . . . . .	885
Kohlen-Sulfi-Chlorid . . . . .	886
5. Urénsulfid . . . . .	888

## E i n l e i t u n g.

---

*Begriff von Chemie.* Die Natur, welche uns umgibt und von der wir selbst ein Glied ausmachen, ist aus gewissen Grundstoffen oder Elementen zusammengesetzt. Die Kenntniss dieser Grundstoffe, ihrer Verbindungen unter einander, der Kräfte, worauf diese beruhen, und der Gesetze, nach denen diese Kräfte wirken, nennen wir *Chemie*.

Wiewohl wir die Chemie als eine Wissenschaft für sich betrachten, so ist sie dies doch eigentlich nicht. Sie macht einen Theil der allgemeinen Naturwissenschaft aus, mit deren übrigen Theilen sie so zusammenhängt, dass das Studium der Chemie nothwendig eine Bekanntschaft mit Physik, Mineralogie, Botanik und Zoologie voraussetzt. Vor allem erfordert sie eine vorhergehende Kenntniss der allgemeinen Verhältnisse der Physik, die ich bei meinen Lesern hier voraussetzen muss.

*Historische Uebersicht des Ursprungs und der Entwicklung der Chemie.* Dadurch, dass in der Chemie so viele Kenntnisse aus den übrigen Theilen der Naturwissenschaft erforderlich sind, konnte sie sich erst später als diese entwickeln und ist von ihnen die jüngste. Zwar besafs man in älteren Zeiten manche von den Kenntnissen, welche der Chemie angehören, man kannte die Bereitung verschiedener im gewöhnlichen Leben erforderlicher Gegenstände und fuhrte die chemischen Prozesse aus, die zu ihrer Darstellung nothwendig waren; allein eine jede einzelne dieser Bereitungsmethoden machte eine besondere Kenntniss für sich aus. Seit der ältesten Zeit der Geschichte verstand man die Ausscheidung verschiedner Metalle aus ihren Erzen, die Bereitung verschiedener Salze, wie

z. B. des Salmiaks, des Kupfervitriols, des Bleiweißes, des Glases, verschiedener Arzneimittel etc., und mehrere der angewandten Bereitungsmethoden sind noch jetzt im Gebrauch. Im Allgemeinen leitet man die ersten, einigermaßen gesammelten Kenntnisse von Darstellungen, welche auf chemischen Operationen beruhen, von den ägyptischen Priestern her, welche in der ältesten historischen Zeit dieses Landes, die auch zugleich die des höchsten Flors seiner Cultur gewesen zu sein scheint, in ihrer Kaste religiöse und wissenschaftliche Kenntnisse sammelten und fortpflanzten. Was den lateinischen Namen *Chymia* und *Chemia*, griechisch *χημεία*, betrifft, so hat man zwar viele wahrscheinliche Ableitungen dafür, ohne dass man aber mit Sicherheit bestimmen könnte, welche die richtige ist. Man behauptet, die ägyptischen Priester haben Aegypten oder einen gewissen Theil davon in der ihnen eigenthümlichen Sprache *Chämia* genannt; der Name würde dann die ägyptische Wissenschaft bedeuten. Andere leiten ihn von dem griechischen Wort *χέω* oder *χέωω*, ich schmelze, ab, demnach also *χημεία* die Schmelzwissenschaft bedeuten würde; allein viel Wahrscheinlichkeit hat auch die Ableitung vom griechischen Wort *χυμός*, Saft. Die chemischen Erfahrungen haben sich am meisten aus der Bereitung der Arzneimittel entwickelt, und da in den ältesten Zeiten diese am allgemeinsten aus ausgepressten oder mit Wasser ausgezogenen Pflanzensäften bereitet wurden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Name der Kunst ihrer Bereitung allmählig auf die Kenntniss chemischer Bereitung im Allgemeinen übertragen wurde. Man hat auch vermüthet, der Name könne arabischen Ursprungs sein. In jener Zeit nämlich, wo die Wissenschaften bei den Arabern auf der höchsten Höhe standen, wurde bei ihnen die Chemie, nach den vorhandenen Urkunden, von dem 7ten bis 10ten Jahrhundert vorzugsweise betrieben; indessen scheinen sie den Namen von ihren griechischen Vorgängern entlehnt und ihrer Sprache nur angeeignet zu haben, woher dann das Wort *Alchymia* entstand, worin *al* der Artikel ist. Die älteste bekannte Urkunde, worin das Wort *χημεία* vorkommt, ist ein griechisches Werk über Chemie von Zosimus, der im 5ten Jahrhundert unserer Zeitrechnung lebte.

Was man in diesen älteren Zeiten von der Chemie wusste, wurde fast nur zu technischen Zwecken und zur Erlangung

von Vermögen angewendet. Dadurch wurde der Sinn geweckt, in diesen so wenig begreiflichen Processen die Mittel zur raschen Gewinnung von Reichthümern zu suchen. Bei den Gemischen, die zur Ausführung chemischer Prozesse gemacht wurden, hatte man so viele Verwandlungen entstehen sehen, dass man anfang, nach Processen zu suchen, wodurch ein Metall in das andere verwandelt, und Silber oder Gold aus wohlfeileren Metallen erhalten werden könnte. Nichts von dem, was man zu seiner Zeit von der Wissenschaft kannte, sprach gegen die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung, und in der That haben wir noch heute keinen andern entscheidenden Beweis dagegen, als die Erfahrung, dass es nach einem ungefähr tausendjährigen Bestreben niemals geglückt ist. Es ist daher nicht zu verwundern, dass diese Idee geweckt wurde, und dass sie, einmal geweckt, sich so vieler Geister bemächtigte, diese ihr ganzes Leben hindurch zu unerhörten Anstrengungen trieb, und dass diese so unaufhörlich geöffn'ten Bestrebungen so viele Hoffnungen vereitelt, so oft das Verderben derer, die sich ihr geopfert, herbeigeführt haben. Das Suchen nach der Kunst, aus nicht goldhaltigen Materien Gold hervorzubringen, war schon im 10ten Jahrhundert im vollen Gange und wurde noch mehrere Jahrhunderte hindurch mit Eifer betrieben; aber der Theil davon, der sich bis auf unsere Zeit erstreckte, bestand fast nur in Betrügereien, um von den Leichtgläubigen sich das Gold zuzueignen, was man nicht durch Zusammensetzung machen konnte \*). Da die Arbeiten, welche dieses Suchen nach Goldmachen bedingte, hauptsächlich chemische waren, so wurde darauf der arabische Name Alchymie angewendet, der bis dahin die Gesamtheit der chemischen Kenntnisse bedeutet hatte; nachdem sich aber die Wissenschaft allmählig entwickelt hatte und durch die vorgekommenen Betrügereien eine gewisse Schmach an der Goldmacherkunst haftete, erhielt diese den Namen Alchymia, und die Wissenschaft nahm wieder ihren ursprünglichen Namen Chymia an.

Mit der Goldmacherei brachte man zu gleicher Zeit phar-

\*) Siehe den Artikel *Alchemie* in der alphabetischen Erklärung chemischer Wörter im letzten Theil.

maeutische Versuche in Zusammenhang zur Hervorbringung eines Heilmittels, welches nicht nur alle Krankheiten heilen, sondern auch das Altwerden verhüten, bereits Alte wieder verjüngen, und dabei das Problem der Goldmacherkunst, die Veredlung der Metalle, lösen sollte. Dieses gesuchte Mittel nannte man *Magisterium universale, Lapis philosophorum etc.*

Was von der Erfahrung von ungefähr 10 Jahrhunderten in diesem Wege angezeichnet worden ist, hat zwar nicht zu dem gesuchten Ziele geführt, es hat uns aber doch mit vielen wichtigen chemischen Erfahrungen bereichert, welche die Entwicklung der Wissenschaft beschleunigt haben. Aus dieser Sammlung von unzusammenhängenden Thatsachen erwuchs während des 18ten Jahrhunderts eine systematisch geordnete Wissenschaft, deren Umfang sich jetzt, in der noch nicht abgelaufenen ersten Hälfte des 19ten, mehr als verdoppelt hat. Auf den Hochschulen wurde die Chemie als besondere Wissenschaft im 17ten Jahrhundert zu studiren begonnen. Der erste Lehrstuhl dafür wurde, so viel man weiß, in Jena 1629 errichtet.

Die wissenschaftliche Gestalt, welche die Chemie gegenwärtig hat, gründet sich auf die Erforschung hauptsächlich dreier Verhältnisse, nämlich der *Verbrennung, der Mitwirkung der Elektrizität, an den chemischen Erscheinungen, und der Entdeckung der bestimmten Verhältnisse, nach denen sich die Grundstoffe vereinigen.*

Die Lehre von dem Vorgange bei der Verbrennung wurde im Jahre 1770 von dem französischen Chemiker Lavoisier aufgestellt. Die Erforschung der beiden anderen Verhältnisse fällt in das Ende des 18ten und den Anfang dieses Jahrhunderts und gehört den gemeinschaftlichen Bestrebungen Mehrerer an, unter denen sich viele noch lebende Naturforscher befinden. An den Stellen, wo es besser verständlich und verfolgbar ist, werde ich das Historische in dieser Hinsicht anführen.

Die wissenschaftliche Form der Chemie gehört eigentlich demjenigen Theil derselben an, welcher die Grundstoffe und ihre unorganischen Verbindungen abhandelt. Die Chemie der organischen Körper, d. h. der Theil der Kenntniss der Pflanzen und Thiere, welcher in das Gebiet der Chemie fällt, macht erst seit einigen Jahrzehnten ernstlicher einen Gegenstand der

Bearbeitung aus, hat aber in dieser kurzen Zeit eine gröfsere Ausdehnung erreicht, als die unorganische Chemie selbst, und macht noch tägliche und grofse Fortschritte. Aber er ist eine ganz neue Frucht der Arbeiten und Forschungen gröfstentheils noch lebender Chemiker. Es mischen sich hier die geheimnissvollen, unbekanntes, der theoretischen Speculation Trotz bietenden Wirkungen des Lebens ein. Ungeachtet des Reichthums an neu entdeckten Thatsachen ist diese Abtheilung der Chemie noch zu wenig entwickelt, um auf eine befriedigende Weise zu einem wissenschaftlichen Ganzen geordnet werden zu können. Sie hat noch eine Ausbildungsperiode zu durchlaufen, unter welcher sie von einem Jeden, der nun auf dem noch wenig betretenen Felde mehr oder weniger leicht Entdeckungen macht, aus individuellem Gesichtspunkt betrachtet und nach Ansichten beurtheilt wird, die er selbst aufstellt, und mit lebhafter Hartnäckigkeit vertheidigt, bisweilen ganz unbekümmert, ob sie sich dem wissenschaftlichen Lehrgebäude im Ganzen anschliessen oder nicht. Unter dieser Entwicklungsperiode, in welcher Meinungen und Ansichten einander durchkreuzen, müssen die sich ansammelnden Thatsachen vorläufig nach conventionellen Principien geordnet werden, welche wenigstens das Verdienst haben, dieselben übersichtlicher und für das Gedächtniss fasslicher zu machen; während wir es den Denkern kommender Zeiten überlassen wollen, mit Anwendung der beständig sich vermehrenden Erfahrung und nachdem die Vertheidiger der streitigen Ansichten des Tages von dem Kampfplatz abgetreten sind, in Ruhe ein wissenschaftliches Lehrgebäude aufzuführen, welches sich dann entweder erhält, oder von Zeit zu Zeit mit besseren und vollkommneren vertauscht wird.

---

## MATERIEN UND KRAEFTE.

Die Chemie beschäftigt sich, gleich der Physik, mit Materie und mit Kräften. Den Begriff von diesen muss ich aus den ersten Grundlagen der letztern Wissenschaft als bekannt voraussetzen; allein während die Physik die Materie im Allgemeinen abhandelt, so entwickelt die Chemie den Begriff von *verschiedenen Materien* und von den *Eigenschaften*, durch welche diese sich von einander unterscheiden, und beschäftigt sich hauptsächlich mit den Wirkungen einer Kraft, deren Abhandlung die Physik wenig berührt, nämlich der Kraft, vermöge deren verschiedenartige Materien sich bestreben, mit einander Verbindungen einzugehen, und welche den Namen *Affinität* oder *chemische Verwandtschaft* erhalten hat, die aber am richtigsten *Vereinigungskraft* genannt wird.

Die Chemie handelt dabei, gemeinschaftlich mit der Physik, drei andere Gegenstände von besonders grossem Einfluss ab, nämlich das *Licht*, die *Wärme* und die *Elektricität*, welche wir weder Materien, noch blofse Kräfte nennen können, und von denen wir eigentlich nicht wissen, was sie sind, obgleich sie sowohl in der todten als in der lebenden Natur einen so wesentlichen Einfluss ausüben, dass bei ihrem Nichtvorhandensein, wenn man es sich als möglich denken könnte, die Materie sich in einem absolut unwirksamen und unveränderlichen Zustand befinden würde. Von ihrem Einfluss gehen alle die Wirkungen aus, welche den Zustand der Materie verändern, sie enthalten den letzten Grund der Wirksamkeit in der Materie und in den ihr inwohnenden Kräften. Sie offenbaren sich unsern Sinnen nur durch ihre Wirkungen; Jedermann weifs, was wir unter Licht und Wärme verstehen, und wer den Strahl des Blitzes gesehen und seinen Knall gehört, hat ein Phänomen der Elektricität kennen gelernt. Aber bei all dem ist selbst der, welcher ihr Studium zum Gegenstand seiner Forschungen gemacht hat und mit den Gesetzen bekannt geworden ist, nach denen sie wirken, über ihr eigentliches Wesen in Unwissenheit, weil sie, wie die Kräfte, sich nur in ihren Wirkungen offenbaren.



Eine Zeit lang betrachtete man sie als eigene Materien und nannte sie, da sie keine Schwere haben, *unwägbar* Materien; da sie aber den wesentlichsten Charakter der Materie, die Schwere, nicht haben, so liegt in diesem Namen eine offenebared Contradictio in adjecto und sie können nicht Materien genannt werden. Allein was sie auch sein mögen, so müssen wir einen Collectivnamen für sie haben; wir werden daher, in Betracht ihrer Aehnlichkeit mit Kräften, das Licht, die Wärme, die Elektricität und den Magnetismus *Dynamide* nennen, abgeleitet von dem griechischen *δύναμις*, Kraft, und *εἶδος*, Form, als etwas bezeichnend, was Form und Kraft hat.

### Allgemeine Begriffe von einfachen und zusammengesetzten Körpern.

*Materie* oder *Körper* nennen wir Alles, was Schwere hat; aber das Schwere oder Wägende darin ist von mannigfach ungleicher Beschaffenheit, und es giebt Materien von sehr vielen ungleichen Arten. Wir theilen sie in zwei Haupt-Abtheilungen ein, nämlich in *einfache* und in *zusammengesetzte Körper*.

Die *einfachen Körper* nennen wir *Grundstoffe* oder *Elemente*. So weit die Wissenschaft bis jetzt zu erforschen vermochte, können diese nicht in andere, in ihren Eigenschaften von ihnen verschiedene Bestandtheile zerlegt werden, und hierauf bezieht sich die Benennung *einfache Körper*. Ihre Anzahl ist begrenzt, wiewohl nicht gesagt werden kann, dass sie ganz bekannt sei, da noch von Zeit zu Zeit früher unbekannt gewesene Grundstoffe entdeckt werden Die Anzahl der bis jetzt bekannten ist 55; sie sollen weiter unten aufgezählt werden.

*Zusammengesetzte Körper* werden von Verbindungen der Grundstoffe unter einander ausgemacht. Solche Verbindungen können aus zwei oder mehreren Grundstoffen bestehen; es ist aber noch nicht ausgemittelt, welches die höchste Anzahl von ungleichen Grundstoffen ist, die zusammen eine einzige Verbindung ausmachen können. 2 bis 6 machen die am gewöhnlichsten vorkommenden Fälle aus. Daraus folgt aber, dass die Anzahl von möglichen zusammengesetzten Körpern fast unbegrenzt groß ist. Viele tausend einzelne zusammengesetzte Körper sind bereits bekannt, sind mehr oder weniger gut untersucht und beschrieben, und unaufhörlich wächst ihre Anzahl durch die fortgesetzten Forschungen und Versuche.

In den älteren chemischen Schulen nahm man nur 4 Elemente an, die damals als die Grundstoffe aller zusammengesetzten Körper betrachtet wurden. Sie waren: Feuer, Luft, Erde und Wasser. Die erste Darstellung dieser Idee wird einem griechischen Philosophen und Astronomen, Anaximander, zugeschrieben; sie ging dann in das Lehrsystem des Aristoteles über, dessen Einfluss in den Naturwissenschaften sich weit bis in das 18te Jahrhundert erstreckte. Lavoisier's Entwicklung der Lehre von der Verbrennung und der Zusammensetzung des Wassers zeigte, dass die angenommenen Elemente nicht mehr für solche genommen werden konnten.

Verschiedene Forscher unserer Zeit haben vermuthet, dass die Anzahl der Grundstoffe, welche die Chemie aufstellt, in der Wirklichkeit nicht so groß sein könne, sondern dass die chemischen Grundstoffe zusammengesetzte Körper sein möchten, deren wirkliche Grundstoffe zu trennen uns bis jetzt nur noch nicht geglückt sei. Ob diese Vermuthung gegründet ist oder nicht, kann nicht entschieden werden. Es wäre eben so unrecht, die Möglichkeit der wissenschaftlichen Fortschritte in dieser Hinsicht zu bestreiten, als auf eine solche Möglichkeit, deren Bestätigung doch für immer ausbleiben könnte, Hypothesen zu bauen. Bis jetzt ist es noch niemals geglückt, einen Grundstoff aus anderen hervorzubringen, worin er nicht schon vorher enthalten war, oder einen Grundstoff zu zerstören, so dass er aufgehört hätte zu sein, was er war. Man hat früher darzuthun gesucht, dass in den Processen der lebenden Natur aus den Nahrungsmitteln Grundstoffe hervorgebracht würden, die nicht vorher darin enthalten gewesen wären; als aber diese Untersuchungen später mit größerer Umsicht wiederholt wurden, zeigte es sich, dass jene Angaben ungegründet waren.

Aus Gründen der speculativen Philosophie hat man es für wenig wahrscheinlich gehalten, dass in der Natur, deren bewundernswürdigste Erscheinungen, richtig verstanden, sich auf höchst einfache Gesetze und Verhältnisse zurückführen lassen, über ein halbes Hundert Grundstoffe vorhanden sein sollten, und hat daraus geschlossen, dass diese angenommenen Grundstoffe aus einer ganz kleinen Anzahl wirklicher Elemente zusammengesetzt sein müssten. Allein bei aller Achtung vor der bloß speculativen Forschung, muss man doch diese Meinung so lange für eine unbewiesene Vermuthung halten,

bis sie durch irgend einen positiven Grund unterstützt werden kann. In den Wissenschaften darf Nichts auf unsichere Möglichkeiten gebaut werden, die Wissenschaft darf kein Gewebe von Vermuthungen sein; sie muss, so weit es möglich ist, ein System von bewiesenen Wirklichkeiten sein. Wir verbannen darum nicht Vermuthungen oder Hypothesen daraus, sobald sie sich auf wirkliche bewiesene Thatsachen stützen und es ihre durch unmittelbare Forschungen zugängliche Ursachen betrifft, wo sie uns als wirkliche Kenntniss dienen, so lange Alles, was sich aus der Hypothese oder Annahme als nothwendige Folge herleiten lässt, sich auch in der Wirklichkeit bestätigt. Anderen als solchen darf man in der Wissenschaft keinen Eingang verstatten.

Ein zusammengesetzter Körper von bestimmten und unveränderlichen Eigenschaften enthält stets die Grundstoffe, woraus er besteht, in gleicher Anzahl und in gleicher relativen Menge. Wo man z. B. den Zinnober finden mag, der Schwefel und Quecksilber als Grundstoffe enthält, überall wird er aus diesen beiden Bestandtheilen in einem und demselben gegenseitigen Verhältniss ausgemacht. Das allgemein bekannte Salz, der Salpeter, besteht immer aus den drei Grundstoffen: Kalium, Stickstoff und Sauerstoff in derselben relativen Menge.

Die Stoffe, woraus ein zusammengesetzter Körper besteht, können auf verschiedenen Wegen von einander getrennt werden. Man nennt dies *chemische Zersetzung* oder *Analyse*. Geschieht es auf eine solche Weise, dass zugleich die relative Menge der Bestandtheile bestimmt werden kann, so nennt man es eine *quantitative Analyse*, zum Unterschied von einer Untersuchung, die nur zum Zweck hat zu erforschen, aus welchen Grundstoffen ein Körper zusammengesetzt ist, ohne Rücksicht auf ihre gegenseitige Menge, was man *qualitative Analyse* nennt \*).

Die qualitative Analyse ist schon ziemlich lange in Ausübung gewesen, wiewohl anfangs in grosser Unvollkommenheit; aber die quantitative Analyse fing erst in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts an sich auszubilden, und macht noch jetzt beständig Fortschritte.

Bei diesen quantitativen Analysen zeigte es sich allmählig,

---

\*) Siehe ferner den Artikel *Analyse* im letzten Theil.

dass die Grundstoffe vorzugsweise nach gewissen bestimmten, unveränderlichen, gegenseitigen Gewichts-Mengen Verbindungen eingehen. Es wurde nun ein Gegenstand der Forschung, die bestimmte Gewichts-Quantität aufzufinden, nach welcher jeder einzelne Grundstoff vorzugsweise Verbindungen mit den übrigen eingeht. Dies gelang und machte einen der größten Schritte aus, welche jemals die Chemie zu ihrer Ausbildung als positive Wissenschaft gemacht hat. Allein dieser Schritt wurde nicht auf ein Mal gemacht. Erst im Jahre 1770 wurde man diese fixen relativen Verhältnisse in der Zusammensetzung der Salze gewahr, ohne dass man aber ihre Allgemeinheit einsah; erst im Anfang von 1800 fing man sie in der Art zu erforschen an, dass schon ungefähr am Ende des ersten Decenniums die Frage als gehörig entschieden betrachtet werden konnte.

Die bestimmte relative Gewichtsmenge, nach welcher ein Grundstoff vorzugsweise Verbindungen eingeht, wird das *Mischungsgewicht* oder *Aequivalent* des Grundstoffs genannt. Diese Mischungsgewichte werden in Zahlen ganz auf dieselbe Weise ausgedrückt, wie es bei den specifischen Gewichten der Fall ist, indem man nämlich das Mischungsgewicht eines gewissen Grundstoffs zur Einheit, z. B. zu 1000, nimmt und das Verhältniss der übrigen zu diesem Gewicht ausdrückt. Die größere Anzahl der Chemiker hat das Mischungsgewicht des Sauerstoffs als Einheit gewählt. Einige, besonders englische Chemiker, nehmen dagegen das doppelte Mischungsgewicht des Wasserstoffs zur Einheit an, aus dem Grunde, weil es, ungeachtet der Verdoppelung, von allen das kleinste ist, und man sich eine Zeitlang vorstellte, dass die aller übrigen Multipeln mit ganzen Zahlen von diesem seien, eine Annahme, welche jedoch nicht durch die Erfahrung als richtig dargethan werden konnte. Wir werden in diesem Werke das des Sauerstoffs zur Einheit wählen, weil es von allen das bequemste ist und die leichtesten Vergleichen gestattet. Die Gesammtheit unserer Kenntnisse in diesem Gegenstande wird *die Lehre von den chemischen Proportionen* genannt.

*Die Ursache der chemischen Proportionen. — Atome.* Man machte sich lange die Vorstellung, dass zwei Grundstoffe, wenn sie sich verbinden, einander durchdringen, und dass daraus die Verschiedenheit in den Eigenschaften entstehe, wo-

durch sich die Verbindung von den Bestandtheilen unterscheidet, und was bewirke, dass die letzteren darin nicht zu erkennen sind, wie es z. B. die Ungleichheit zwischen Zinnober und Quecksilber oder Schwefel zeigt. Aus dem Begriff von Durchdringung folgte auch der wahrscheinliche Umstand, dass dies in allen möglichen Proportionen geschehen könne, gleich wie sich die meisten geschmolzenen Körper nach allen gegenseitigen Verhältnissen zusammenmischen lassen. Allein bei den Versuchen, die zur Ausmittlung der chemischen Proportionen angestellt wurden, zeigte es sich, dass wenn zwei Grundstoffe in mehr als einem Verhältniss mit einander verbunden werden können, das nächste mögliche von der Art ist, dass sich entweder ein halbes oder ein ganzes Mischungsgewicht des einen Grundstoffs zu der ersten Verbindung hinzufügt. Man gelangte zu der Erfahrung, dass wenn zwischen denselben Grundstoffen Verbindungen nach mehreren verschiedenen Verhältnissen entstehen können, dies stets in grossen und bestimmten Sprüngen von der einen Verbindungsstufe zur andern geschieht, deren Grösse ein Multipel mit  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 3 u. s. w. von dem Mischungsgewicht des in den Proportionen variirenden Grundstoffs ist. Daraus wurde es klar, dass die Vorstellung von Durchdringung und Verbindung nach allen möglichen Verhältnissen nicht richtig sein konnte.

Diese multipeln Proportionen müssen eine in der Natur begründete Ursache haben, und wiewohl diese Ursache niemals anders der Gegenstand der Prüfung durch Untersuchungen werden konnte, als in soweit sie sich durch ihre Wirkungen offenbart, so glaubte man doch einen Begriff davon zu bekommen auf dem in wissenschaftlichen Forschungen gewöhnlichen Wege, nämlich von den Wirkungen sich auf die Gesetze leiten zu lassen, nach denen sie ausgeführt werden, und von diesen Gesetzen dann auf ihre Ursache schliessen zu können. Es stellte sich dann als höchst wahrscheinlich heraus, dass, wiewohl der Raum, den die Materie erfüllt, ins Unendliche theilbar ist, eine solche unendliche Theilbarkeit doch nicht der Materie selbst zuzuschreiben sein möchte, sondern dass die Möglichkeit der Theilung derselben eine nicht weiter überschreitbare Grenze haben müsse, so dass die Theile der Materie, wenn sie diese Grenze erreicht haben, jeder mechanischen Kraft, die sie in noch kleinere Partikeln zu theilen

streben würde, Widerstand leisten. Wenn sich dieses so verhält, was jedoch ganz auferhalb der Möglichkeit liegt, direct bewiesen oder widerlegt zu werden, wenn diese kleinsten, nicht weiter theilbaren Partikeln der Grundstoffe unter einander die relativen Gewichte haben, welche wir ihre Mischungsgewichte nennen, und wenn die Verbindungen in der Art vor sich gehen, dass sich ein Partikel von einem Grundstoff an ein, zwei, drei etc. Partikeln eines anderen, oder zwei Partikeln von dem einen an drei von dem andern, legen, und diese durch die Vereinigungskraft zusammengehalten werden, so müssen daraus alle die Verhältnisse folgen, welche die quantitative Analyse entdeckt und als allgemein geltend bewiesen hat.

Diese Vorstellung, dass die Verbindungen der Grundstoffe aus unendlich kleinen, untheilbaren Partikeln entstehen, die sich in einer gewissen bestimmten Ordnung an einander legen, worin sie von der Vereinigungskraft zusammengehalten werden, ist allerdings nichts anderes als eine Hypothese und wird es auch wahrscheinlich immer bleiben; allein sie folgt einerseits ungezwungen aus Thatsachen, und andererseits giebt sie, als Wirklichkeit angenommen, dieselbe Anleitung zu wichtigen Schlüssen, wie eine völlig bewiesene Theorie. Wir werden sie daher, ohne zu vergessen, dass directe Beweise für ihre Richtigkeit nicht erhalten werden können, in dem Folgenden als Grundlage der Erklärung anwenden, durch welche das Studium der Wissenschaft eine Erleichterung erhält, welche sie ohne dieselbe nicht haben würde. Diese Grundlage der Erklärung ist außerdem von unseren Zeitgenossen in der Wissenschaft so allgemein angenommen, dass die wenigen, die aus einer rühmenswürdigen, wiewohl übertriebenen Gewissenhaftigkeit sich nur an die Mischungsgewichte, als das einzige direct und factisch Beweisbare halten, doch die wissenschaftliche Sprache, welche diese Erklärungsweise hervorgerufen hat, gebrauchen müssen, wenn sie in der Darstellungsweise eine gleiche Klarheit erreichen wollen.

Die angenommenen kleinsten, untheilbaren Partikeln haben den Namen Atome erhalten, von dem Griechischen *τομή*, Zerschneidung, und *α* privativum, um durch den Namen ihre Untheilbarkeit auszudrücken. Die Vorstellung von solchen Atomen hat schon in alten Zeiten mehreren der Philosophen vorgeschwebt, die sich mit Speculationen in den Naturwissen-

schaften beschäftigten, das Wort Atom ist also schon lange gebraucht worden, wiewohl vorher nicht der bestimmte Begriff damit verbunden wurde, den wir jetzt ihm gegeben haben. Was wir oben Mischungsgewicht genannt haben, heisst in der hier angeführten Ansicht *Atomgewicht*, und drückt das relative Gewicht der Atome einfacher und zusammengesetzter Körper aus. Der nun erwähnte Erklärungsgrund wird die *Atom-Theorie* genannt.

Im Geiste der Atom-Theorie stellen wir uns vor, dass wenn durch die Vereinigung zweier oder mehrerer Grundstoffe ein zusammengesetzter Körper entsteht, sich die Atome in einer gewissen Ordnung an einander legen, bestimmt sowohl von der Vereinigungskraft, als von der Anzahl der verbundenen Atome und zuweilen auch zufälligen Einflüssen; herührend von mancherlei uns unbekanntem Umständen (besonders in Verbindungen organischer Art), und wodurch diese Ordnung nicht immer dieselbe bleibt, obgleich sowohl die Grundstoffe, als die Anzahl ihrer Atome dieselben sind. Daraus entsteht nun ein *zusammengesetztes Atom*, welches nicht mehr mechanisch theilbar ist, weil die Vereinigungskraft, durch welche die Atome zusammengehalten werden, weit grösser ist, als jede mechanische Kraft, welche sie zu trennen streben kann.

*Isomerie.* Wiewohl ein zusammengesetzter Körper, wie oben erwähnt würde, so lange er unveränderte Eigenschaften hat, auch stets aus einer gleichen relativen Atomen-Anzahl derselben Grundstoffe zusammengesetzt ist, so gilt dies doch nicht immer in umgekehrtem Sinn, dass nämlich dieselben Grundstoffe, in einer gleichen relativen Atomen-Anzahl mit einander verbunden, ohne Ausnahme Verbindungen hervorbringen, welche dieselben Eigenschaften haben. Wir kennen mehrere Beispiele von zusammengesetzten Körpern, welche vollkommen einerlei Zusammensetzung, aber dessen ungeachtet verschiedene Eigenschaften haben. Als Beispiel können wir einen bereits genannten Körper, den Zinnober, anführen, der aus 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Schwefel besteht, und als schöne rothe Malerfarbe allgemein bekannt ist. Versucht man auf chemischem Wege diese Verbindung hervorzubringen, entweder durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Quecksilber nach den erforderlichen Atomgewichten, oder auf die

Weise, dass sie sich in einer Flüssigkeit bildet und abscheidet, so bekommt man einen eben so zusammengesetzten Körper, aber er ist schwarz und unterscheidet sich auch sonst noch in anderen Eigenschaften von dem Zinnober. Wir sagen dann, die Verbindung zwischen Quecksilber und Schwefel habe zwei *isomerische* Zustände, und nennen dieses Verhältniss selbst, dass nämlich dieselben Grundstoffe, in gleichen relativen Mengen mit einander vereinigt, Verbindungen von ungleichen Eigenschaften hervorbringen können, *Isomerie*, ein Name, der von dem griechischen *ἰσμερις* abgeleitet ist, was aus gleichen Theilen zusammengesetzt bedeutet.

Es gelingt zuweilen, eine Verbindung aus dem einen isomerischen Zustand in den andern zu versetzen; bringt man z. B. die schwarze Verbindung von Quecksilber und Schwefel in eine am unteren Ende zugeschmolzene, einige Zoll lange Glasröhre und erhitzt sie darin, so verflüchtigt sie sich an dem erhitzten Boden der Röhre, sie verwandelt sich in Dampf, welcher sich an den oberen kälteren Theilen der Röhre abkühlt und wieder absetzt, aber verwandelt in rothen Zinnober. Dieser lässt sich aber nun nicht wieder in den schwarzen Zustand zurückführen. Reibt man dagegen Quecksilber mit einem gewissen andern Grundstoff, den man Jod nennt, in dem Verhältniss von 1 Atomgewicht des erstern und einem doppelten Atomgewicht des letztern zusammen, indem man zur leichtern Vermischung etwas Wasser hinzusetzt, so erhält man bald eine dem Zinnober ähnliche pulverförmige rothe Verbindung. Wird dieser rothe Körper, nachdem das Wasser davon abgetrocknet ist, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so verwandelt er sich ebenfalls in Dampf, er verflüchtigt sich, und setzt sich nun wieder an die kälteren Theile der Röhre ab, und zwar in Form einer lebhaft gelben krystallinischen Masse, durchaus verschieden von dem rothen Pulver. Ritzt man nun diesen gelben Körper mit der Spitze einer Nadel, so entsteht ein rother Strich, von dem sich nun zusehends die rothe Farbe nach allen Seiten hin ausbreitet, so dass nach wenigen Augenblicken die ganze Masse roth ist; war aber ein Theil davon nicht in Berührung mit dem übrigen, so bleibt dieser gelb, bis er mit der Nadel geritzt wird. Lässt man den gelben Körper ganz unberührt, so kann er mehrere Tage lang seine gelbe Farbe behalten, doch geht er stets früher oder



später aus diesem gelben in den isomerischen rothen Zustand über. Hier kann man also beliebig die Verbindung aus dem einen in den andern Zustand versetzen. Wir werden später noch Fälle kennen lernen, wo der Uebergang aus dem einen isomerischen Zustand in den andern von einer Wärme-Entwicklung begleitet ist, die bis zur Feuer-Erscheinung gehen kann.

Es giebt andere isomerische Körper, bei denen man keinen Weg kennt, um sie aus dem einen Zustand in den andern zu versetzen, wo also nur die quantitative Analyse über ihre isomerische Natur Aufschluss giebt.

Bei den Versuchen, die Ursache dieser isomerischen Zustände ausfindig zu machen, ergab es sich, dass sie von zweierlei Art sein kann. Die eine besteht gänzlich in der ungleichen Ordnung, in welcher sich die Atome der Grundstoffe zusammengelegt haben. In zusammengesetzten Körpern, welche mehrere Grundstoffe und viele Atome davon enthalten, kann diese Ordnung auf mehrfache Weise variiren. Ein aus dieser Ursache entspringendes, sehr aufführendes Beispiel von Isomerie haben wir in zwei Aetherarten, welche in der organischen Chemie näher beschrieben werden sollen, nämlich in dem essigsäuren Methyloxyd und dem ameisensäuren Aethyloxyd, welche beide aus denselben Grundstoffen, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, verbunden mit einander in gleicher, sowohl relativer als absoluter Anzahl, wo aber 2 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff, die bei dem erstern in der Essigsäure sitzen, bei dem letztern sich in dem Aethyloxyd befinden. Aber wir kennen bis jetzt noch keinen Weg, um diese Versetzung beliebig zu bewirken oder die eine Aetherart in die andere zu verwandeln.

Die zweite Ursache ist von anderer Art. Mehrere Grundstoffe haben nämlich die sonderbare Eigenschaft, unter dem Einfluss gewisser, noch nicht ermittelter Umstände, ungleiche äußere Beschaffenheit oder Formen anzunehmen, welche sie auch, wie es scheint, in manchen Verbindungen behalten und die dann eine Ursache der Verschiedenheit in den Eigenschaften der Verbindungen werden können. Das am längsten bekannte Beispiel von solchen ungleichen Formen eines Grundstoffs ist der ungleiche Zustand des Kohlenstoffs im Diamant und in der Holzkohle oder dem ausgeglühten Lampenruß.

Weiter unten werden wir ähnliche Fälle bei noch anderen Grundstoffen kennen lernen, und vielleicht ist dies eine Eigenthümlichkeit aller Grundstoffe, wiewohl sie bis jetzt erst bei einer nur kleinen Anzahl derselben wahrgenommen ist. Ueber die Ursache dieser Verschiedenheit in den Eigenschaften eines Grundstoffs können wir uns noch keine wahrscheinliche Vorstellung machen; wir wollen dieses Verhältniss *Allotropie* nennen, und sagen, der Grundstoff, die Kohle, befinde sich in der Holzkohle und im Diamant in ungleichen *allotropischen* Zuständen. Die Benennung ist von dem griechischen *ἄλλοτροπος*, ungleich beschaffen, abgeleitet.

Wo isomerische Zustände bei zusammengesetzten Körpern vorkommen, welche z. B. nur aus zwei Grundstoffen, je zu einem Atom mit einander verbunden, bestehen, kann nicht die ungleiche Ordnung die Ursache der Isomerie sein, sondern sie muss hier durch die Allotropie bedingt werden, wie z. B. in den Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und mit Jod; welchem der Elemente der allotropische Zustand aber angehört, lässt sich nicht entscheiden. Vielleicht können auch Fälle vorkommen, wo diese beiden Ursachen zusammenwirken.

Unter den isomerischen Körpern giebt es bisweilen Fälle, wo die eine isomerische Modification ein größeres Atomgewicht hat, d. h. aus einer größeren absoluten Anzahl von Atomen der Grundstoffe ausgemacht wird als die andere, ungeachtet die relative Anzahl in beiden dieselbe ist. Bedeuten z. B. A und B zwei Grundstoffe, so kann die eine Modification aus  $A + 2 B$ , die andere aus  $2 A + 4 B$ , die dritte aus  $3 A + 6 B$  u. s. w. bestehen, wobei es dann stets der Fall ist, dass das Atomgewicht der einen 1, 2, 3 mal so groß ist als das der anderen. Diesen Fall nennen wir *Polymerie*, von *πολύς*, viel, zum Unterschied von dem eigentlichen isomerischen Zustand, wo das Atomgewicht, d. h. sowohl die relative als die absolute Anzahl der Atome, gleich ist.

*Ungleiche Ordnungen von zusammengesetzten Atomen.*  
Zusammengesetzte Atome äußern, gleich den Atomen der Grundstoffe, ein Vereinigungs-Bestreben sowohl zu anderen zusammengesetzten Atomen, als zu Atomen von Grundstoffen. Wenn sich zwei zusammengesetzte Atome vereinigen, so entsteht ein zusammengesetztes Atom von höherer Ordnung.

Zusammengesetzte Atome, die wir nicht anders als unmit-

telbar aus ihren Grundstoffen zusammengesetzt betrachten können, rechnen wir zu der *ersten Ordnung*. Die Anzahl der Grundstoffe ist dann zwei, in der organischen Natur drei. Allerdings kann sie vielleicht darüber gehen, allein bis jetzt kennen wir nicht mit Sicherheit Fälle der Art. Dagegen kann die Atomen-Anzahl eines jeden Grundstoffs variiren, so z. B. bildet 1 At. Schwefel mit 2 At. Sauerstoff ein Atom schweflige Säure, mit 3 At. Sauerstoff ein At. Schwefelsäure; 1 At. Kalium mit 1 At. Sauerstoff ein At. Kali, 2 At. Aluminium mit 3 At. Sauerstoff ein At. Thonerde, 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff ein At. Wasser, 2 At. Kohlenstoff mit 2 At. Stickstoff ein Atom Cyan.

Zusammengesetzte Atome der *zweiten Ordnung* entstehen, wenn zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung sich unter einander verbinden, oder wenn ein solches Atom sich mit Atomen eines Grundstoffs verbindet, den es vorher nicht enthält. Beispiele der ersten Art sind: wenn sich 1 At. Kali mit 1 At. Schwefelsäure zu einem Atom schwefelsaurem Kali, 1 At. Thonerde mit 3 At. Schwefelsäure zu einem Atom schwefelsaurer Thonerde verbindet. Beispiele der zweiten Art sind: wenn sich 1 At. Cyan mit 1 At. Sauerstoff zu einem Atom Cyan-säure, mit 1 At. Schwefel zu einem Atom Schwefelcyan, oder mit 2 At. Wasserstoff zu einem Atom Cyanwasserstoffsäure verbindet. Dass diese nicht zu den zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung gehören, ergiebt sich daraus, dass die hinzutretenden Grundstoffe sich gegenseitig auswechseln können, ohne dass dabei die Natur des Cyans verändert wird.

Zusammengesetzte Atome der *dritten Ordnung* entstehen, wenn zusammengesetzte Atome der zweiten sich unter einander verbinden, z. B. wenn 1 At. schwefelsaures Kali sich mit 1 At. schwefelsaurer Thonerde zu einem Atom Alaun verbindet. Verbindet sich 1 At. von diesem Salz mit einer gewissen Anzahl Atome von Wasser zu krystallisirtem Alaun, so entsteht ein zusammengesetztes Atom der *vierten Ordnung*, u. s. w.

## Allgemeine Begriffe von der Vereinigungs- und der Zusammenhangs-Kraft.

Die auf die Materie wirkenden Kräfte, die in der Chemie in Betracht kommen, sind zwei, nämlich die *Vereinigungskraft*

und die *Zusammenhangskraft*. Wiewohl dieselben, und besonders die erstere, auf den Dynamiden und ihrem Einfluss auf die Materie zu beruhen scheinen, so werden wir sie hier doch wegen der Fasslichkeit in der Darstellung aufser dieser Abhängigkeit von den Dynamiden betrachten.

Die *Vereinigungskraft* wird in chemischen Schriften allgemein *Affinität*, *Verbindungs-* oder *chemische Verwandtschaft* genannt, was jedoch ein ungeeigneter Name ist, da gerade diejenigen Körper, welche die grösste Verwandtschaft einander haben, das geringste Verbindungs-Bestreben zu einander besitzen. Diese Vereinigungskraft ist zwischen *ungleichartigen* Atomen wirksam und vereinigt sie zu einem in den Eigenschaften von beiden verschiedenen Körper. Die *Zusammenhangskraft*, auch *Cohäsionskraft* genannt, ist zwischen *gleichartigen* Atomen wirksam, die dadurch keine andere Veränderung erleiden, als dass sie sich mit mehr oder weniger Kraft an einander befestigen. Sie ist also die Ursache des Zusammenhangs, der unter einander zwischen den kleinsten Theilchen eines Körpers stattfindet.

Wir wissen, dass die Schwerkraft von einer allgemeinen Anziehungskraft der Materie ausgemacht wird, wodurch getrennte Theile derselben streben, sich einander zu nähern, und dass diese Kraft bis in die grössten Entfernungen wirksam ist. Die Kräfte dagegen, von denen wir hier reden, äufsern ihre Wirksamkeit auf nur so kleine Abstände, dass sie für uns vollkommen unbemerkt sind. Zwar ist es der Fall, dass Wirkungen der Vereinigungskraft auf Entfernung ausgeübt erscheinen, allein dies nur unter elektrischen Einflüssen, wovon weiter unten die Rede sein wird, und denen dann gänzlich diese Wirkung auf Entfernung zuzuschreiben ist.

Die Vereinigungskraft ist bei gewissen Grundstoffen sehr stark, bei anderen schwächer, und bei manchen so gering, dass es nur unter gewissen Umständen gelingt, sie in Thätigkeit zu versetzen. Dies ist z. B. bei dem Gold der Fall, und wir finden daher Gegenstände von Gold, welche Jahrtausende lang in der Erde gelegen haben, ganz unverändert, während dagegen Sachen von Eisen, welches eine grosse Vereinigungskraft besitzt, unter gleichen Umständen nicht Jahre lang sich erhalten, ohne völlig zu rosten, welche Zustandsveränderung darauf beruht, dass es Verbindungen eingegangen ist.

Aber hierbei findet ein sehr merkwürdiger Umstand statt, dass nämlich zwei Körper, die ausgezeichnet grofse Vereinigungskraft haben, sie darum nicht auf einander ausüben, sondern im Gegentheil ein sehr unbedeutendes Verbindungsstreben haben können. Kalium und Natrium z. B. gehören zu den Körpern, die durch die stärkste Vereinigungskraft ausgezeichnet sind; dennoch haben sie ein sehr geringes Bestreben, mit einander eine Verbindung einzugehen. Die Atome eines und desselben Grundstoffs haben zu einander keine Vereinigungskraft, es ist nur die Zusammenhangskraft, welche sie zusammenhaftet. Je mehr zwei Grundstoffe in ihren Eigenschaften, besonders in denen, die wir chemische nennen, gleichen, um so geringer ist ihr Streben zu gegenseitiger Vereinigung, und die Verbindung, die entsteht, hat so grofse Aehnlichkeit mit den Bestandtheilen, dass sie sich wenig von einem mechanischen Gemenge unterscheidet. Je mehr dagegen die Grundstoffe in chemischen Eigenschaften von einander verschieden sind, um so gröfser ist dann die Vereinigungskraft, die sie gegenseitig ausüben, und um so abweichender werden die Eigenschaften der daraus entspringenden Verbindungen von denen der verbundenen Grundstoffe. Dies ist in gewisser Hinsicht ein Räthsel, dessen Lösung ich aber nicht eher vornehmen kann, als bis ich zur Abhandlung des Einflusses der Elektricität auf die Materie komme, wo dann Alles klar wird.

Ein Grundstoff mit stärkerer Vereinigungskraft scheidet einen andern, bei dem diese Kraft schwächer ist, aus seiner bereits eingegangenen Verbindung mit einem oder mehreren anderen Grundstoffen aus, indem sich das stärkere Element an die Stelle des schwächern setzt. Dieses nennt man, wenn von dem eingetretenen Element die Frage ist, *Substitution*; wir sagen, der eingetretene Grundstoff habe den ausgeschiedenen *substituirt* oder ersetzt. Ist die Frage aber von dem letztern, so nennen wir es *Reduction* und sagen, der stärkere Grundstoff habe den schwächeren *reducirt* oder in Freiheit versetzt. Sehr wenige Grundstoffe kommen in der Natur in einem solchen freien und ungebundenen Zustand vor, die meisten treffen wir stets im Zustand von Verbindungen; allein durch eine zweckmäßige Anwendung dieses Verhaltens gelingt es uns, sie in freiem und abgeschiedenem, oder wie man auch eben so gut zu sagen pflegt, in *isolirtem* Zustand zu erhalten. Die-

ses Verhalten nannte man früher, in Folge eines weniger klaren Begriffs von der Ursache davon, *Wahlverwandtschaft*, (*Affinitas electiva*), eine Benennungsweise, die nun ganz verlassen ist.

*Einwirkung von Nebenumständen auf die Vereinigungskraft.* Wenn zwei Grundstoffe A und B eine nicht bedeutend verschiedene Vereinigungskraft zu einem dritten C haben, und alle drei zu einer gleichen Anzahl von Atomen vorhanden sind, d. h. so dass C gerade hinreicht eine Verbindung entweder mit dem ganzen A oder mit dem ganzen B zu bilden, so verbindet sich C doch nicht blofs mit dem stärkern, sondern es theilt sich zwischen beiden, so dass Verbindungen AC und BC entstehen, und dass freie Atome von A und B aufser Verbindungszustand bleiben. Die relative Menge von unverbundenen Atomen von A und B wird dann durch ihre relative Vereinigungskraft zu C bestimmt, so dass, wenn A der stärkere und B der schwächere Grundstoff ist, sich die Anzahl von freien Atomen von A zur Anzahl von freien Atomen von B umgekehrt verhält, wie die Stärke der Vereinigungskraft von A zu der von B.

Ist aber die vorhandene Anzahl von Atomen von einem derselben, A oder B, gröfser, so wirkt diese gröfsere Anzahl durch ihre Gegenwart auf die Art, dass wenn z. B. eine gröfsere Anzahl Atome von B, als Atome von A vorhanden ist, B eine gröfsere Menge von C aufnimmt, als dem Grade seiner Vereinigungskraft entspricht; dabei treibt eine gewisse Anzahl Atome des schwächern B eine gewisse Anzahl Atome des stärkern A aus, und die Menge von Atomen von B, die erforderlich war, um die Atome von A auszutreiben, verhält sich dann zur Anzahl dieser umgekehrt wie die Vereinigungskraft von A und B. Man hat dies die *Modification der Vereinigungskraft durch die Masse* genannt. Inzwischen muss ich hinzufügen, dass ein solcher Fall selten oder nie so eintritt, dass der Verlauf ganz gemäfs diesem Gesetz werden kann, weil es unmöglich ist, eine Untersuchung so anzustellen, dass nicht zugleich noch andere Nebenumstände eintreten, die ebenfalls auf den Erfolg einwirken. Soll das Resultat nach dem angeführten Gesetz ausfallen, so ist erforderlich, dass A, B, AC und BC sich gleichförmig vermischt und in flüssiger Form befinden; nimmt dagegen eine der Verbindungen, AC oder BC, feste Form an,

so scheidet sie sich aus dem flüssigen Gemische aus, sie hört auf an dem Gleichgewichtsstreit mitzuwirken, und im Fall z. B. von BC sich kein Theil flüssig erhalten kann, scheidet sich alles C vereinigt mit B ab, ungeachtet A die grössere Vereinigungskraft besitzt, wenn nämlich ein Ueberschuss von Atomen B gegenwärtig ist. Alles dasselbe findet statt, wenn eine derselben, AC oder BC, flüchtig ist und sich aus dem Gemische verflüchtigt. Dies nennt man *Modification der Vereinigungskraft durch Cohäsion*.

Was hier von den Grundstoffen gesagt wurde, gilt auf gleiche Weise von zusammengesetzten Atomen, die unter einander Vereinigungskraft äufsern.

Befinden sich die Körper flüssig durch Auflösung in einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, wie es mit den Atomen zusammengesetzter Körper häufig der Fall ist, so wirkt auch die Vereinigungskraft des Wassers. Ist dann eine der sich bildenden Verbindungen in Wasser wenig löslich, so scheidet sich diese in einem weit grössern Verhältniss ab, und ist sie darin unlöslich, so wird so viel von dieser Verbindung ausgeschieden, als der eine Bestandtheil hinreicht zu bilden, sie mag nun auf der stärkern oder der schwächern Verwandtschaft beruhen. Ist die auflösende Flüssigkeit etwas Anderes als Wasser, z. B. Alkohol, so ist das Gesetz dasselbe, aber der Erfolg kann ganz anders ausfallen, wenn nämlich die aus dem Wasser sich abscheidende Verbindung in Alkohol löslich, eine andere aber darin unlöslich ist, die in dem ersten Beispiel löslich war; es wird dann vorzugsweise diese gebildet und abgeschieden. Dies nennt man die *Modification der Vereinigungskraft durch Unlöslichkeit*. Ich werde am Schluss der unorganischen Chemie auf eine ausführlichere Abhandlung dieses Gegenstandes zurückkommen.

Die Vereinigungskraft ist bei vielen Körpern, namentlich den Grundstoffen, gleichsam schlummernd. Sie wird aber geweckt, wenn sie erhitzt werden, und sie steigt mit dem Wärmegrad, entweder so dass sie beständig zunimmt, oder dass sie, nachdem sie bei einem gewissen Wärmegrad ihr Maximum erreicht hat, darüber hinaus sehr rasch abnimmt und zuletzt ganz vernichtet wird. Diese Körper mit schlummernder Vereinigungskraft gehen bei gewöhnlichen Wärmegraden der Luft entweder keine Verbindungen ein, oder sie thun es nur äufserst

schwierig. Die Kohle z. B. ist eben so unveränderlich wie Gold, die Kohlenstücke in der Asche aus Grabhügeln der Vorzeit sind noch nach einer Zeit von Jahrtausenden unverändert. Dennoch ist die Kohle der Körper, der in der Chemie am meisten angewendet wird, um damit vermöge der äußerst starken Vereinigungskraft, die darin bei höheren Temperaturen geweckt wird, die im Uebrigen stärksten Grundstoffe aus ihren Verbindungen, besonders mit Sauerstoff, abzuscheiden. Bei einigen Körpern ist die Vereinigungskraft bei allen, auch sehr niedrigen Temperaturen wirksam, wie z. B. beim Phosphor, Chlor, Kalium etc. Wir werden weiter unten sehen, dass diese mit dem Wärmegrad variirende Stärke der Vereinigungskraft elektrischen Verhältnissen angehört, auf denen diese Kraft gänzlich zu beruhen scheint.

Die *Zusammenhangskraft* äußert sich, wie wir sahen, zwischen Atomen von gleicher Beschaffenheit und verbindet sie zu einem gemeinschaftlichen Ganzen. Die von dieser Kraft abhängigen Erscheinungen gehören zwar hauptsächlich in das Gebiet der Physik; aber einige darunter fallen so unmittelbar in das Bereich der Chemie, dass sie hier angeführt werden müssen.

Einfache und zusammengesetzte Körper können sich in drei ungleichen Zuständen von Zusammenhang zeigen, nämlich *fest*, *tropfbarflüssig* oder *geschmolzen*, und *luftförmigflüssig* oder *gasförmig*. Diese drei ungleichen Zustände nennt man *Aggregationsformen*. Die beiden letzteren sind eine Wirkung der Wärme und sollen bei dieser abgehandelt werden. Hier werden wir nur den von der Wärme unabhängigen festen Zustand in Betrachtung ziehen.

Die Atome der Grundstoffe müssen eine bestimmte Form und Gröfse haben, worüber wir aber natürlicherweise nichts wissen können. Unter den Vermuthungen, die wir darüber haben, zeigt sich als die am wenigsten unwahrscheinliche und mit der angenommenen Untheilbarkeit am meisten übereinstimmende die Annahme, dass sie sphärisch seien. Verschiedene Umstände scheinen auch zu zeigen, dass sie von allen Grundstoffen gleich groß sind. Welche andere Form diese Atome auch haben können, so lässt sie sich wohl nicht anders als bestimmt und regelmäfsig denken, z. B. cubisch, octaëdrisch, tetraëdrisch, sphäroidisch, ellipsoidisch u. s. w.; al-



lein in einer jeden andern Form, als der sphärischen, giebt es Richtungen, in denen die Form selbst eine Möglichkeit leichterer Theilung mit sich führt, wie z. B. an den Kanten und Ecken, oder bei den sphäroidischen oder ellipsoïdischen in der Richtung der kleineren Durchmesser. Welche Form sie auch haben mögen, so müssen doch dadurch, dass mehrere Atome sich in einer gewissen Ordnung zusammenlegen, regelmäßig geformte feste Gestalten entstehen. Sind die Atome kugelförmig, so können die einzelnen bei derselben Zusammenlagerung mit den daran liegenden in nicht mehr als einem Punkt in Berührung kommen und müssen also Zwischenräume zwischen sich lassen. Werden sie von Ebenen umgeben, so können sie sich mit ganzen Flächen berühren. Indessen wollen wir uns bei unsicheren Speculationen dieser Art, die ganz ausserhalb der Grenze möglicher Erfahrung liegen, nicht weiter aufhalten.

Wenn Körper, welche sich in einem der beiden flüssigen Zustände befinden, Gelegenheit haben, unter der freien und ungestörten Einwirkung der ihnen inwohnenden Kräfte feste Form anzunehmen, so entstehen regelmäßige feste Gestalten, welche wir *Krystalle* nennen. Wir sagen sie *krystallisiren* oder *schiefen in Krystallen* an.

Die Lehre von den Krystallen, ihren verschiedenen Systemen oder Classen von primitiven Formen und den zu jedem dieser Systeme gehörenden secundären Formen ist rein mathematisch-physikalisch und gehört der Physik an, wiewohl sie bis jetzt mehrentheils als der Mineralogie angehörig betrachtet wurde, wo sie als Unterscheidungszeichen der Mineralien angewendet wird. Sie ist jedoch auch eben so unentbehrlich für die Chemie. Allein dessen ungeachtet läge es ganz ausser dem Gegenstande, sie in einem chemischen Lehrbuch abzuhandeln, ich muss sie daher, wie jede andere Hülfs-wissenschaft, als bereits anderweitig erworben voraussetzen, allein ich möchte Jeden, der sich mit dem Studium der Chemie befasst, ermahnen, sich die Krystallehre gründlich anzueignen, weil sie bei chemischen Untersuchungen sehr häufig angewendet wird und das Urtheil stets zuverlässig leitet.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Classe von Grundstoffen, die wir elektropositive Metalle nennen, in Formen krystallisirt, welche dem in der Krystallographie so genannten re-

gulären System angehören, nämlich in Würfeln, regulären Octaedern, Dodekaedern, indem sie unter der Einwirkung ungleicher Nebenumstände bald die eine bald die andere dieser zu jenem System gehörenden Formen annehmen. Dagegen nehmen die Grundstoffe, die wir zu den elektronegativen Metallen und Metalloiden rechnen, sehr selten eine der Formen an, die zum regulären System gehören.

Wiewohl Formen, die verschiedenen Krystallsystemen angehören, unter einander unvereinbar sind, so ist es doch der Fall, dass gewisse Grundstoffe in zweien solchen, mit einander unvereinbaren Formen anschießen, und ihre Krystalle also zuweilen von der einen, zuweilen von der andern Grundform vorkommen können. Dies steht gewöhnlich im Zusammenhang mit dem, was wir allotropischen Zustand genannt haben (pag. 16.). Dieses Verhältniss wird in krystallographischer Hinsicht *Dimorphie*, Zweigestaltung, genannt. Ob ein Körper noch mehr als zwei Formen haben kann, ist noch nicht mit voller Sicherheit bekannt. Dimorphie findet auch bei zusammengesetzten Körpern statt und scheint hier verschiedenartige isomerische Zustände zu bezeichnen.

Es entsteht nun die Frage, in wie weit die Atome, die in einem festen Körper zusammengehalten werden, mit einander in voller Berührung sind. Für den in die Wissenschaft Uneingeweihten sieht es allerdings so aus, als könne es nicht anders sein. Allein hieraus würde nothwendig folgen, dass kein fester Körper zusammengedrückt werden könnte, so dass er nachher ein kleineres Volum einnimmt als vorher, weil, wenn die Atome mit einander in voller Berührung wären, sie einander nicht mehr näher kommen könnten. Inzwischen wissen wir, dass sich z. B. mehrere Metalle zusammendrücken lassen, so dass sie ein höheres specifisches Gewicht bekommen, was nur dadurch erklärbar ist, dass die gleichartigen Atome, woraus ein fester Körper besteht, kleine Zwischenräume zwischen sich lassen, die durch mechanische Kräfte bis zu einem gewissen Grade vermindert werden können. Versuchen wir, uns einen Begriff von der Ursache dieses Verhaltens zu machen, welches einem Jeden, der zum ersten Mal die Bahn der Naturforschung betritt, so unwahrscheinlich aussieht, so zeigt es sich, dass alle Körper durch Erwärmung ausgedehnt, durch Abkühlung zusammengezogen werden, was keinen an-

dem Grund haben kann, als dass Erwärmung den Abstand zwischen den gleichartigen Atomen vermehrt. Erinnern wir uns dann, dass, bei welchem Wärmegrad wir auch die Körper solchen Versuchen unterwerfen mögen, es doch darunter immer niedrigere Wärmegrade giebt, denen proportionale geringere Abstände zwischen den Atomen entsprechen müssen, so scheint daraus zu folgen, dass erst bei einer absoluten Abwesenheit aller Wärme der auf den ersten Blick am wahrscheinlichsten erscheinende Fall der vollkommenen Berührung eintreffen kann. Aber wir werden weiter unten erfahren, dass dies so tief unter der Temperatur eintritt, von der wir Erfahrung bekommen können, dass der auf der Wärme beruhende Abstand der Atome, von dem Punkt auf der Thermometerscale an, der absolute Abwesenheit aller Wärme anzeigen würde, bis zu dem, wobei unsere Untersuchungen angestellt werden, bedeutend vergrößert worden sein kann, wenn auch dieser Abstand niemals so groß wird, dass er durch unsere Sinne wahrgenommen werden kann. Von der Kleinheit dieses Abstandes können wir uns einen approximativen Begriff machen durch die Bemerkung, dass wenn wir auch mit noch so großem Druck die getrennten Bruchflächen eines zerbrochenen Körpers zusammenfügen, sie doch nicht einander so nahe gebracht werden können, dass der Zusammenhang wieder hergestellt wird.

Die Eigenschaft der Grundstoffe zu krystallisiren zeigt, dass die Atome, indem sie der Zusammenhangskraft gehorchen, sich in der Art in Gruppen von mehreren Atomen ordnen, dass daraus eine symmetrische feste Figur entspringt. Es ist wahrscheinlich, dass eine jede einzelne Gruppe aus der kleinsten Anzahl von Atomen besteht, von denen die dem Krystallsystem angehörige Grundform hervorgebracht werden kann. Eine solche Gruppe von geordneten Atomen wird *Molekul* (*Molécule intégrante*) genannt, und aus solchen Molekulan wachsen dann größere Krystalle an, welche entweder die Form des Molekuls, d. h. die Grundform, oder davon abgeleitete, von einwirkenden Nebenumständen abhängige, secundäre Formen haben.

Dabei ist es der Fall, dass in diesen Molekulan die Abstände zwischen den Atomen bei ungleichen Grundstoffen ungleich groß werden. Man bekommt einen Begriff davon, wenn man, mit der Annahme, dass die Atome der Grundstoffe gleiche

Größe haben, das Atomgewicht eines Körpers mit seinem spezifischen Gewicht dividirt, wodurch man als Product von diesen Gruppen oder Molekülen die relativen oder sogenannten spezifischen Volume erhält, die man weniger passend auch *Atomvolume* genannt hat. Das Resultat dieser Rechnung drückt nur die relative Größe des Abstandes zwischen den Atomen in den Molekülen aus, und daher ist es richtiger, sie *Molekülvolume* zu nennen.

Zusammengesetzte Atome müssen, weil sie aus Atomen von mehr als einem Grundstoff, also aus mehreren einfachen Atomen, ausgemacht werden, eine bestimmte Form bekommen, die von der Anzahl der Atome und ihrer Anordnungsweise abhängt, und woraus Krystallformen entstehen müssen, die bald dem einen, bald dem andern Krystallsystem angehören.

Es wurde erwähnt, dass die Vereinigungskraft zwischen den einfachen Atomen in einem zusammengesetzten Atom größer ist als irgend eine mechanische Kraft, die zu ihrer Trennung wirken könnte, und größer als die Zusammenhangskraft, welche die gleichartigen Atome zu einem Ganzen zusammenhält. Dadurch ist auch der Abstand zwischen den Atomen der Grundstoffe, die von der Vereinigungskraft zusammengehalten werden, geringer und vielleicht sind diese Atome unter einander in vollkommener Berührung, da wir nicht einsehen, welche Kraft sich der völligen Berührung hier entgegensetzen sollte. Dies zeigt sich auch auf dem Wege der Erfahrung daraus, dass wenn man, wie oben für die Grundstoffe angeführt wurde, bei einem zusammengesetzten Körper das Molekülvolume bestimmt und es mit den Molekülvolumen der darin enthaltenen Grundstoffe vergleicht, man sehr selten, und dann fast ausnahmsweise, die Summe von diesen erhält; sondern das Molekülvolume des zusammengesetzten Körpers ist gewöhnlich kleiner, als die addirten Molekülvolumen der Grundstoffe. Wir haben Beispiele, dass es sogar kleiner ausfallen kann, als das Molekülvolume des einen der darin enthaltenen Grundstoffe. Dies würde nicht stattfinden können, wenn nicht die chemisch verbundenen ungleichartigen Atome in dem zusammengesetzten Atom einander näher gerückt wären, als die durch die bloße Zusammenhangskraft an einander haftenden gleichartigen Atome in der Molekülgruppe eines jeden Grundstoffs sind. Dies be-

weist auch, dass die Vereinigungskraft eine weit gröfsere Kraft sein muss, als die Zusammenhangskraft

In dem Maafse, als die Krystallform eines zusammengesetzten Körpers wesentlich bedingt wird von der Anzahl der darin verbundenen einfachen Atome und der Art, wie sie unter einander verbunden sind, bringt eine gleiche Anzahl von Atomen und eine gleiche Anordnung auch eine gleiche oder so nahe gleiche Krystallform hervor, dass die Verschiedenheit blofs in kleinen, nur durch die genauesten Messungen entdeckbaren Winkel-Verschiedenheiten an Kanten und Ecken liegt. Da es sich hierbei zeigt, dass das Atom des einen Grundstoffs, ohne Form-Veränderung, das des andern ersetzen kann, so scheint dies darzulegen, dass auch die Atome der Grundstoffe, die sich so einander ersetzen, gleich grofs und gleich gestaltet sein müssen. Dieses Verhältniss, dass Atome, die aus einer gleichen Anzahl auf gleiche Weise geordneter Atome zusammengesetzt, worin aber nicht alle Grundstoffe dieselben sind, dennoch dieselbe Krystallform hervorbringen, hat den Namen *Isomorphie*, von *ἴσος* gleich, und *μορφή* Gestalt, erhalten, und solche aus ungleichen Grundstoffen zusammengesetzte Körper, welche dieselbe Krystallform annehmen, werden *isomorphe Körper* genannt. Die Entdeckung dieses wichtigen Verhältnisses ist 1818 von E. Mitscherlich gemacht worden.

Die wissenschaftliche Wichtigkeit dieses Verhaltens liegt darin, dass wenn man die Anzahl von Atomen und deren Anordnung in einem der unter einander isomorphen Körper kennt, man sie auch für die anderen weifs. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass Isomorphie zuweilen, wiewohl selten, stattfindet, ohne dass eine solche Uebereinstimmung in der Anzahl der Atome und ihrer Anordnung vorhanden ist. Es ist nämlich möglich, aus ungleich geformten Materialien solide Figuren zu construiren, welche gleiche äufsere Form haben, und dies scheint auch bei den natürlichen Krystallbildungen vor sich zu gehen; allein wo dieser Fall stattfindet, ist es sehr leicht auf chemischem Wege darzuthun, ob zwei solche, der Krystallform nach gleiche oder isomorphe Körper in Betreff der Anordnung der Atome von gleicher Art sind oder nicht.

Man hat bemerkt, dass Dimorphie häufiger bei zusammengesetzten Körpern als bei Grundstoffen vorkommt, und dass zusammengesetzte dimorphe Körper in der einen Form ein

größeres specifisches Gewicht haben als in der andern. Dieser Umstand deutet auf eine ungleiche Anordnung der Atome, wodurch ihr Abstand von einander in der einen Form kleiner geworden ist, als in der andern, so dass also in der Form, bei der das größte specifische Gewicht ist, der Abstand kleiner sein muss.

So weit es bis jetzt bekannt ist, sind Körper, die in der einen Form isomorph sind, es auch in der andern.

Feste Körper kommen zuweilen unregelmäßig krystallisiert vor oder als Aggregate von kleinen, selbst mikroskopisch kleinen Krystallen, ohne dass das Ganze dabei äußerlich eine symmetrische Form angenommen hat. Beim Zerschneiden zeigt die Bruchfläche solcher Körper deutliche Zeichen von Krystalltheilchen. Sie ist körnig, schuppig, strahlig etc. Dieser Zustand entsteht, wenn ein im Krystallisiren begriffener flüssiger Körper so rasch feste Form annimmt, dass die Theilchen sich nicht nach dem Impuls der Zusammenhangskraft ordnen und regelmäßig lagern können.

Wenn ein fester Körper weder an der Oberfläche noch auf dem Bruch etwas Krystallinisches zeigt, so wird er *amorph* genannt, von *μορφή* Gestalt, und *a* privativum. Viele Körper, die krystallisiren können, werden amorph, wenn sie rasch aus einem flüssigen Zustand in den festen übergehen; sie krystallisiren aber, wenn dieser Uebergang so langsam geschieht, dass die Moleküle Zeit haben, sich zu regelmäßigen Formen anzuordnen. Sind Körper aus diesem Grunde amorph, so zeigen sie eine ebene, glänzende Bruchfläche, wie die von Glas oder Harz. Bei vielen festen Körpern, besonders denen, die aus der organischen Natur herkommen, kennen wir keine symmetrische oder krystallinische Form; dagegen findet man bei mehreren festen Körpern organischen Ursprungs eine Anlage, sich unter gewissen Umständen zu unsymmetrischen, aber bestimmten Formen zu ordnen, die nothwendige Theile der Gebilde des lebenden Körpers, in dem sie sich bilden, ausmachen. Diese Formen werden nicht bloß von der Zusammenhangskraft der zusammengesetzten Atome, sondern zugleich von uns nicht bekannten, dem Lebensprocesse angehörigen Nebenumständen bestimmt.

Werden die Auflösungen gewisser Körper mit einander vermischt, so bilden sich, entweder sogleich oder nach weni-

gen Augenblicken, Verbindungen, die in der Flüssigkeit nicht löslich sind und sich daher in fester Form ausscheiden. Man nennt dies in der Chemie *gefällt, praecipitirt* werden, und den so ausgeschiedenen Körper *Niederschlag, Praecipitat*. Im ersten Augenblick ist dieser Niederschlag ein amorphes Aggregat von Molekulan, das sich unter stark vergrößernden Mikroskopen als eine flockige Masse zeigt, die aus platten, runden Theilchen, oder aus stänglichen oder ringförmigen, stets aber unbestimmten Formen besteht. Auch hier hat die Schnelligkeit, womit der feste Zustand eintrat, den Atomen keine Zeit zur regelmäßigen Anordnung gelassen; aber bei vielen dieser Niederschläge ist es der Fall, dass sie, wiewohl schon ausgeschieden, aber in einem durch die Flüssigkeit aufgequollenen und dadurch noch leicht beweglichen Zustand, nach Verlauf einer sehr kurzen Zeit sich anordnen und ganz vollkommene Krystalle bilden, die allerdings in den meisten Fällen zu klein sind, um mit bloßen Augen unterschieden werden zu können, die sich aber unter dem zusammengesetzten Mikroskop deutlich zeigen. Wo dies stattfindet, fällt der zuvor voluminös und flockig gewesene Niederschlag zu einem schweren Pulver von weit geringerem Volumen als vorher zusammen. Die Zeit, in der dies geschieht, ist sehr ungleich, und variirt von wenigen Augenblicken bis zu vielen Stunden. Viele Niederschläge dagegen behalten, sie mögen noch so lange in der Flüssigkeit verweilen, beständig ihren ursprünglichen amorphen Zustand. Solche Niederschläge, die erst eine Weile nach der Zusammenmischung der Flüssigkeiten entstehen, werden meistens vom ersten Augenblick an krystallinisch.

Bei einigen Körpern ist der amorphe Zustand zugleich eine isomerische Veränderung desselben Körpers im krystallisirten Zustand. Dies hat einige Chemiker veranlasst anzunehmen, dass dies *immer* der Fall sei, was jedoch nicht richtig ist. Es findet statt, so oft der eine isomerische Zustand eine geringere Neigung, Krystallform anzunehmen, mit sich führt, beweist aber keineswegs, dass nicht dieser Zustand unter günstigen Umständen ebenfalls krystallisirte Form annehmen könne, die aber dann abweichend wird und zu den Fällen der Dimorphie gehört.

---

## DIE DYNAMIDE.

Die Dynamide sind nicht allein ein Gegenstand der Physik, sondern sie greifen auch so tief in die Chemie ein, dass sie auch für diese der Gegenstand des Studiums werden. Ihre Kenntniss macht ein so weit ausgedehntes Feld aus, dass ich ihre physikalische Abhandlung gänzlich übergehen und als bereits bekannt voraussetzen muss, indem ich hier nur solche Theile davon ins Gedächtniss zurückrufe, welche mit den hier vorzutragenden Ansichten in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

Zwischen den Dynamiden besteht ein so inniger Verband, dass wir, ungeachtet der Verschiedenheiten in der Art, wie sie sich unseren äusseren Sinnen offenbaren, sehr Grund haben zu vermuthen, dass sie verschiedene Wirkungen einer und derselben uns unbekanntem Grundursache seien. Wo eines von ihnen sich zu erkennen giebt, da kann man auch auf die eine oder andere Weise die Gegenwart der anderen darlegen, und zwar auf eine Art, dass es scheint, als ob sie sich in einander auflösen könnten. Licht und Wärme begleiten einander in den meisten Fällen und bewegen sich dann mit außerordentlicher Schnelligkeit auf dieselbe Weise und nach denselben mathematischen Gesetzen wie der Schall, von dem wir wissen, dass er eine wellenförmige Bewegung in der Materie ist. Daraus scheint es auch einleuchtend zu sein, dass in diesen ebenfalls eine wellenförmige Bewegung stattfindet, verschieden durch die Länge und unvergleichbar grössere Geschwindigkeit der Wellen; aber es ist hierbei nicht die Materie, welche in Wellen-Bewegung ist, denn das Licht der Sonne und seine Wärme wird uns durch den von wägbaren Materien freien Himmelsraum zugeführt. Was es hierbei ist, was sich in Wellen-Bewegung befindet, darüber wissen wir nichts. In Betreff der Vermuthungen hierüber verweise ich auf die Physik, da sie gegenwärtig nichts von den Problemen der Chemie aufklären. Auf gleiche Weise sind Elektrizität und Magnetismus unter gewissen Umständen nicht unterschieden, und ist die Elek-



tricität in Bewegung und stößt auf ihrem Wege auf Widerstand, so verschwindet sie und Licht und Wärme treten auf. Entweder müssen also alle vier Dynamide überall in verborgenem Zustand vorhanden sein, bereit von einander in Wirksamkeit gesetzt zu werden, oder sie sind, was auch nicht undenkbar zu sein scheint, ungleiche Wirkungen derselben Grundursache, die unter bestimmten Verhältnissen in einander übergehen. Glücklicherweise bedürfen wir, für das Studium ihrer Wirkungen in der Chemie, nicht die Auflösung dieses höchst wichtigen Problems, und wollen sie also nun einzeln betrachten.

### Licht.

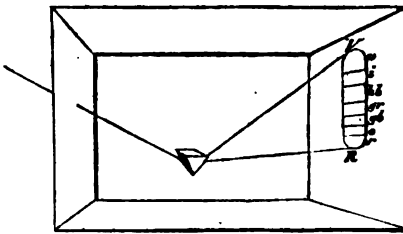
Das Licht übt einen starken und sich weit erstreckenden chemischen Einfluss aus, wiewohl er oft wenig bemerkt wird. Ein großer Theil der Prozesse in der lebenden Natur ist davon auf eine so wesentliche Art abhängig, dass die lebende Natur ohne diesen Einfluss bald vergehen würde. Die jetzt allgemein bekannte Photographie, auf die ich bei den Salzen des Silbers näher zurückkommen werde, ist ein eben so interessantes als erstaunenswürdiges Beispiel seines Einflusses in der unorganischen Natur.

Einige Körper, wie z. B. Diamant, Flussspath, Schwefelbarium, Schwefelcalcium, haben die Eigenschaft, im Dunkeln eine kurze Zeitlang zu leuchten, wenn sie zuvor einige Augenblicke einem starken Sonnenlicht ausgesetzt waren, ganz so wie wenn sie eine Portion Licht absorbirt hätten, die sie nun im Dunkeln wieder abgeben, oder, um mich eines gewiss noch richtigeren Gleichnisses zu bedienen, wie wenn eine Metallglocke oder ein Saiteninstrument, von einem starken Ton getroffen, für einige Augenblicke tönend wird.

Es ist hier nicht der Ort, specielle chemische Wirkungen des Lichts abzuhandeln, sie sollen bei den Körpern, bei denen sie sich äußern, angeführt werden. Das Licht enthält aber ungleichartige Theile, die einander entgegengesetzte chemische Wirkungen ausüben. Diese Theile können getrennt und ihre ungleichen Wirkungen einzeln studirt werden in dem prismatischen Farbenbild, welches entsteht, wenn ein durch eine kleine Oeffnung in einen dunklen Raum gelassener Lichtstrahl hier durch ein Prisma von Glas oder einem andern durchsichtigen Medium gebrochen wird.

In der beistehenden Figur 1. stellt *RV* dieses Farbenbild mit seinen 7 Hauptfarben dar, bezeichnet mit deren Anfangsbuchstaben, nämlich Roth, Orange, Gelb, Grün, Hellblau, Indigblau und Violett.

Fig. 1.



Diese Theilung in Farben, die an den Grenzlinien allmählig in einander übergehen, offenbart uns das Auge; allein es sind hier noch andere Theilungen vorhanden,

die das Auge nicht wahrnimmt. Die beiden Enden *R* und *V* besitzen eigenthümliche charakteristische Verschiedenheiten, die auf anderen Wegen dargelegt werden können.

Herschel d. ä. entdeckte, dass ungleiche Theile des Farbenbildes ungleiche erwärmende Kraft besitzen. Er setzte ein sehr empfindliches Thermometer an das Ende *V* des Farbenbildes und fand hier nur geringe oder keine Zeichen von Erwärmung; je mehr aber das Thermometer nach dem Ende *R* hin gerückt wurde, um so mehr stieg es, und die stärkste Wärmeentwicklung fand sich eine kleine Strecke außerhalb dem rothen Ende, worauf sie dann weiter unten plötzlich aufhörte. Es fallen also hier unsichtbare wärmende Strahlen anferhalb dem rothen Ende. Andere Physiker haben bei Wiederholung von Herschel's Versuchen in Betreff der Stelle, wo die stärkste Wärme ist, etwas abweichende Resultate erhalten. Diese sind aber nachher vollständig erklärt worden durch Melloni's Entdeckung, dass die Wärmestrahlen in verschiedenen Theilen des Farbenbildes Ungleichheiten haben, nicht allein hinsichtlich ihrer erwärmenden Kraft, sondern auch hinsichtlich ihres Vermögens, sich durch ungleiche Media fortzupflanzen, was zur Folge hat, dass die Stelle der höchsten Wärmeentwicklung in bedeutendem Grade von der Materie abhängt, woraus das Prisma besteht, so dass z. B. bei einem aus Glasscheiben zusammengesetzten und mit Alkohol oder Terpentinöl gefüllten Prisma diese Stelle schon in das Gelbe fällt.

Scheele entdeckte, dass das violette Ende des Farbenbildes Silbersalze stärker schwärzte, als andere Theile desselben, und dass diese Eigenschaft nach dem rothen Ende hin

abnahm. Ritter zeigte, dass Silbersalze am stärksten gleich über dem Ende *V* geschwärzt werden, und dass zwischen diesen beiden Enden ein bestimmter Gegensatz besteht. In dem violetten Ende und zunächst über demselben bekommen die oben genannten Körper, Diamant etc., im höchsten Grade die Eigenschaft, eine Zeit lang im Dunkeln zu leuchten; diese Eigenschaft wird ihnen um so schwächer mitgetheilt, je weiter man sich von *V* nach *R* entfernt, so dass sie in der Mitte ganz aufhört, und ein Körper, der in dem violetten Ende frisch leuchtend geworden ist, verliert in *R* diese Eigenschaft augenblicklich. Wollaston gelang es nachher zu zeigen, dass sich dieser Gegensatz zwischen *R* und *V* auch in chemischen Wirkungen offenbart. Die Veränderung von Silbersalzen in dem violetten Ende beruht darauf, dass sich ein Bestandtheil des Salzes abscheidet, und dass das Silber, welches an Bindungskraft verloren hat, mehr oder weniger reducirt wird, wodurch die Schwärzung entsteht. Wollaston suchte einen Beweis zu finden, dass die Körper oder Bestandtheile, deren Trennung das violette Licht befördert, unter dem Einfluss des rothen Endes zur Vereinigung bestimmt werden. Die Schwierigkeit lag nur darin, einen Körper zu finden, bei dem diese Wirkungen rasch und deutlich sichtbar werden konnten. Er fand ihn in einem Papier, welches mit einer Lösung von Guajakharz in Alkohol dünn überzogen und schnell getrocknet war. Dieses Harz hat nämlich eine große Neigung aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen und dadurch seine gelbe Farbe in eine grüne umzuändern. Diese Veränderung wird sehr durch das Sonnenlicht beschleunigt, bedarf aber, um rasch zu geschehen, ein Licht von großer Intensität. Zur Erlangung derselben wandte er ein größeres convex-convexes Brennglas an, welches er dadurch in ein ringförmiges Prisma verwandelte, dass er es mit einer kreisrunden Scheibe von schwarzem Papier, von etwas kleinerem Durchmesser als das Glas, überklebte, so dass es also am Rande in einer gewissen Breite unbedeckt blieb. Als das Sonnenlicht in einem dunkeln Zimmer durch dieses ringförmige Prisma fallen gelassen wurde, so wurde es dadurch in gefärbte Strahlen gebrochen, die in einen gemeinschaftlichen Focus convergiren; aber durch die ungleiche Brechbarkeit dieser Strahlen fiel der Focus der einzelnen Farben in ungleichen Entfernungen von dem Glase, so

dass er beliebig den Focus einer jeden einzelnen Farbe anwenden konnte. Als er nun das mit Guajakharz überzogene gelbe Papier dem Focus der rothen Strahlen aussetzte, entstand ein grüner Flecken in Folge der Absorption von Sauerstoff aus der Luft, und wurde der so gebildete grüne Flecken einige längere Zeit in den violetten Focus gehalten, so ging er wieder in Gelb zurück.

Bei Ueberblickung der nun erwähnten Phänomene will es scheinen, als bildeten sich hier drei Spectra, ein gefärbtes sichtbares, ein nicht sichtbares von Wärmestrahlen und ein ebenfalls unsichtbares aus Strahlen, die man vorschlagsweise chemische Strahlen genannt hat, weil man von ihm die chemischen Wirkungen des Farbenbildes abgeleitet hat. Es möchte noch zu früh sein, über die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht eine Aeußerung zu thun. Sie hat aber eine nicht unbedeutende Stütze in dem neuerlich entdeckten Umstand gefunden, dass ungleiche Media, durch welche das Licht hindurchgeht, eine ganz ungleiche absorbirende Kraft auf die drei Arten von Strahlen ausüben, und dass man durch eine angemessene Auswahl der absorbirenden Media sowohl Theilen vom Farbenbild als auch den nicht zerlegten Sonnenstrahlen den größern Theil ihrer leuchtenden, ihrer wärmenden oder chemisch wirkenden Eigenschaft entziehen kann, ohne in bedeutendem Grade auf die beiden übrigen zu wirken.

Aus dem Angeführten folgt nun ziemlich ungezwungen, dass die beiden Enden des Farbenbildes verschiedene chemische Wirkungen hervorbringen, darin einander entgegengesetzt, dass das eine die Wirkungen aufhebt, die von dem andern hervorgebracht werden, oder dass das rothe Verbindungen hervorbringt, die das violette wieder trennt.

Mit dem Feuerlicht kann man in gewöhnlichen Fällen diese chemischen Wirkungen nicht erhalten. Dies beruht jedoch nur darauf, dass es zu geringe Intensität hat; diese lässt sich aber durch Kunst so erhöhen, dass Feuerlicht, wie das Sonnenlicht, farblos und für das Auge unerträglich wird, und dann vermag es ebenfalls chemische Wirkungen hervorzurufen.

### W ä r m e.

Die größte Menge Wärme wird unserm Erdball von dem Sonnenlicht zugeführt; von der Ursache, wie dieses entsteht,

können wir uns keinen Begriff machen. Außerdem wird Wärme durch viele tellurische Prozesse hervorgebracht, z. B. durch Verbrennung, durch elektrische Entladung, durch Reibung, Schläge, Stöße u. s. w., und in den Körpern eines großen Theiles der Thiere wird eine beständige Wärmeentwicklung unterhalten, die erst mit dem Leben aufhört.

Wir werden uns hier hauptsächlich an die Entwicklung der Wärme durch das Sonnenlicht halten, und von anderen Wärmeentwickelungen bei Beschreibung der Phänomene, unter denen sie stattfinden, Kenntniss nehmen.

Stellen wir uns vor, ein gut polirter Planspiegel von Silber sei an Drähten frei aufgehängt, so dass das Sonnenlicht darauf falle, und sei mit einem Thermometer versehen, welches die Temperatur-Veränderungen darin anzeigt. Ist die Oberfläche des Spiegels vollkommen polirt, so werden wir finden, dass sich seine Temperatur nicht über die der umgebenden Luft erhöht. Das darauf fallende Sonnenlicht bleibt nicht in seinem Lauf, sondern wird nach den bekannten Gesetzen der Reflection in einer andern Richtung davon zurückgeworfen. Wird aber nun die Oberfläche des Spiegels mit Lampenruß überzogen, so dass sie davon nur ganz dünn bedeckt wird, so wirft er jetzt das Sonnenlicht nicht mehr zurück. Dieses verschwindet gänzlich, hört auf Licht zu sein, aber der Spiegel wird warm, selbst brennend heiß, wenn die Luft klar ist und die Sonne hoch am Himmel steht, und er würde noch heißer werden, wenn nicht die umgebende Luft die meiste Wärme wegführte. Was ist nun vorgegangen? Wohin ist das Licht gekommen? Woher kommt die Wärme? Mit voller Sicherheit können diese Fragen nicht beantwortet werden; auf den ersten Blick sieht es zwar aus, als sei das in seinem Lauf unterbrochene Licht in Wärme übergegangen; allein einer solchen Erklärung widersprechen doch vor der Hand mehrere Umstände. Wenn das Sonnenlicht durch ein Medium geht, welches keine Wärmestrahlen hindurchlässt, wie z. B. zwischen zwei dünne Glasscheiben eingeschlossenes Wasser, so wird die geschwärzte Platte nicht mehr warm, obgleich das meiste von den Lichtstrahlen durch dieses Medium hindurchgeht. Gehen sie dagegen durch ein Medium, welches die leuchtenden Strahlen absorbirt, aber die wärmenden hindurchlässt, wie z. B. Glas, welches durch viel Kobaltoxyd oder Manganoxyd un-

durchsichtig gemacht worden ist, so wird der geschwärzte Spiegel erwärmt, obgleich er im polirten Zustand wenig oder kein Licht zurückzuwerfen hat, er wird aber auch dann nicht von den Wärmestrahlen warm, weil er sie zurückwirft. — Wohin das Licht gekommen ist, wenn es so verschwindet, können wir allerdings nicht sagen; wir können uns aber eine Vorstellung davon machen durch Vergleichung mit dem Schall, welcher in unelastischen Medien aufhört. — Zwischen dem Licht und der Wärme ist noch ein Unterschied darin, dass das Licht, nachdem es aufgehört hat strahlend zu sein, für uns nicht mehr bemerkbar ist, wenn man den schwach leuchtenden Zustand ausnimmt, in den einige wenige Körper von dem violetten Licht versetzt werden, von denen aber mehrere auch durch gelindes Erhitzen leuchtend werden. Die Wärme dagegen, die ebenfalls denselben strahlenden Zustand hat, fährt, nachdem diese Bewegung aufgehört hat, dessen ungeachtet fort für uns da zu sein, Wirkungen hervorzubringen und Verbindungen einzugehen, die nach bestimmten Verhältnissen zu geschehen scheinen, ganz so als ob sie eine Materie, ein Grundstoff wäre, und kann, nach beliebig langen Zeiträumen, aus diesen Verbindungen wieder in Freiheit gesetzt werden, gleich wie ein Grundstoff aus seinen Verbindungen wieder reducirt wird. Dieser Zustand trotz allen unseren Erklärungen, aber gerade in diesem Zustand interessirt sie uns hauptsächlich in der Chemie.

Die Wärme entsteht in diesem Zustand, wenn sowohl Lichtstrahlen als Wärmestrahlen in ihrer Bewegung von Körpern aufgehalten werden, welche sie nicht hindurchlassen. Sie hat nun die Eigenschaft, Körper warm zu machen oder zu erwärmen.

Zum Unterschied von dem strahlenden Zustand können wir diese absorbirte oder *gehemmte Wärme* nennen. Wir werden uns jedoch nicht denken, dass sie ruhend sei, denn sie strebt beständig wieder zu entweichen, sowohl durch Strahlung von der Oberfläche eines erwärmten Körpers, als auch durch unmittelbare Mittheilung von dem einen Körper an den andern.

Was wir in der gewöhnlichen Sprache *Kälte* nennen, bezeichnet nichts Positives, sondern nur die Gegenwart einer vergleichungsweise geringeren Menge von Wärme.

*Wirkung der Wärme auf die Zusammenhangskraft. Ein*

Körper, der erwärmt wird, dehnt sich, wie die Physik lehrt, nach allen Richtungen aus. So lange die Wärme als eine flüssige Materie betrachtet wurde, erklärte man dies dadurch, dass die Wärme in die Zwischenräume der Atome eindringe, darin einen um so gröfsern Raum einnehme, je gröfser ihre Menge sei, und die Ausdehnung auf dieselbe Weise verursache, wie ein Schwamm von eingesogenem Wasser aufquillt. Dieses Gleichniss kann uns jetzt nicht mehr eine richtige Vorstellung geben. Da es klar ist, dass bei dieser Ausdehnung die Entfernung zwischen den gleichartigen Atomen vergrößert wird, so muss die Wirkung der Wärme in entgegengesetzter Richtung von der Wirkung der Zusammenhangskraft gehen, d. h. es muss zwischen den gleichartigen Atomen eine Repulsion bewirkt werden, welche durch Erwärmung vermehrt und beim Abkühlen vermindert wird. Dass eine solche Repulsion nicht blofs eine angenommene Erklärung sei, glaubte man dadurch beweisen zu können, dass leicht beweglich aufgehängte Körper beim Erhitzen im vollkommen luftleeren Raum einander abstofsen. Auch auf andere Weise lässt sich dies zeigen. Schmilzt man z. B. auf einem dünnen Platinblech ein leicht schmelzbares Salz, wie kohlen-saures Natron, indem man die Stelle, wo es liegt, von unten mit der Löthrohrflamme erhitzt, so fließt es anfänglich ganz ruhig, wird aber die Stelle stark glühend, so stofsen Salz und Metall einander ab, so dass ersteres von dem heifsesten Punkt aus nach allen Richtungen hin wegließt, dem Gesetz der Schwere entgegen aufwärts, wenn man das Blech in einer geneigten Lage hält. Ein Tropfen Wasser, den man auf den Boden eines glühenden Platintiegels fallen lässt, breitet sich nicht wie gewöhnlich über das Metall aus, sondern nimmt eine sphärische Form an und berührt das glühende Metall nur in einem einzigen Punkt, worin er durch die Schwerkraft gehalten wird, bis er endlich gänzlich verdunstet ist. Lässt man aber den Tiegel unterdessen abkühlen, so breitet sich der Tropfen bei einer gewissen, immer noch hohen Temperatur über das Metall aus und verflüchtigt sich zugleich unter Aufkochen. Der Versuch zeigt, dass die Anziehung, die bei gewöhnlichen Temperaturen zwischen dem Metall und Wasser stattfindet, bei einer gewissen Temperatur aufhört und darüber sich in gegenseitige Abstofsung verwandelt.

Die Ausdehnung der Körper durch die Wärme geschieht

nach allen Richtungen gleich, wenn nicht der erwärmte Körper ein Krystall ist. In diesen aber beruht die regelmässige Form darauf, dass die gleichartigen Atome in einer gewissen bestimmten Richtung mit gröfserer Kraft als in den übrigen zusammengehalten werden. Da die von der Wärme hervorbrachte Repulsion in dem Verhältniss der Stärke der entgegengesetzten Kraft eine geringere Wirkung ausüben muss, so entsteht auch in Krystallen eine Ausdehnung, die nicht in allen Richtungen gleich wird, wodurch dann die Kanten-Winkel der Krystalle bei ungleichen Wärmegraden Veränderungen erleiden, die jedoch sehr klein sind und zur Entdeckung die genauesten Untersuchungen erforderten. Diese Entdeckung wurde von E. Mitscherlich gemacht.

Die Ausdehnung der Körper durch Erwärmung und ihre Zusammenziehung durch Abkühlung giebt uns ein Mittel an die Hand, relative Erwärmung durch gehemmte Wärme zu beurtheilen, dadurch, dass wir die Gröfse dieser Ausdehnung messen. Auf dieses Princip gründet sich die Einrichtung der Thermometer und Pyrometer \*).

*Temperatur.* Die relative Erwärmung oder die Wärmegrade, welche durch diese Instrumente angezeigt werden, nennen wir die Temperatur eines Körpers. Ob diese Temperatur Grenzen habe, über und unter welche sie nicht gehen kann, konnte nicht durch Versuche entschieden werden, obgleich dies wohl anzunehmen ist. Die unterste Grenze oder die absolute Abwesenheit der Wärme können wir nicht durch Versuche erreichen, aber aus Gründen, die ich bei der Ausdehnung der Gase durch die Wärme angeben werde, scheint diese Temperatur bei ungefähr 273° unter dem Gefrierpunkt des Wassers zu fallen (nach der hundertgradigen Scala, die überall in diesem Werke gebraucht ist). Es ist uns unbekannt, wie hoch die höchste Temperatur ist, die wir bei unseren Versuchen hervorbringen können, denn wir haben keine Mittel, um mit einiger gröfserer Wahrscheinlichkeit Temperaturen zu messen, die über eine gewisse Höhe gehen, und wir bekommen, je

---

\*) Abgesehen, dass ich die allgemeine Kenntniss dieser als aus der Physik bekannt voraussetze, habe ich im letzten Band, im Artikel: Thermometer, einiges Nähere über diese Instrumente mitgetheilt, da sie von dem Chemiker so oft gebraucht werden.



nach den angewandten Messungsmethoden bedeutend variirende Angaben. Die höchste Temperatur, die wir hervorzubringen vermögen, entsteht bei der Entladung elektrischer Schläge durch unzureichend grofse elektrische Leiter; aber diese Temperatur dauert kürzer als ein Augenblick und nur bei äufserst kleinen Quantitäten von Materie. Die Temperaturen, die in grofsen und gut gemachten Metall-Brennspiegeln erhalten werden, sind ebenfalls sehr hoch, variiren aber mit dem Vermögen des erhitzten Körpers, das Licht zu reflectiren. Polirtes Silber schmilzt nicht, aber Gold lässt sich damit verflüchtigen. Die zunächst höchsten Temperaturen werden durch Verbrennung von Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas hervorgebracht, worüber ich bei Beschreibung des Wasserstoffs das Nähere angeben werde. Die am allgemeinsten angewandte Erzeugungsweise hoher Temperaturen, durch Verbrennung von Kohle, ist allgemein bekannt. Bei den höheren Temperaturen findet der Umstand statt, dass der erhitzte Körper zugleich leuchtend wird; aber die Temperatur, wobei dies eintritt, ist bei ungleichen Körpern verschieden. In festen beginnt die Lichtentwicklung bei ungefähr 500°. Der heifse Körper fängt mit einem röthlichen Schein an zu leuchten, der bei Tageslicht nicht sichtbar, aber im Dunkeln gut zu sehen ist. Bei 700° sieht man diesen rothen Schein auch bei Tageslicht, und bei 1500 bis 1600° ist dieses Licht weifs und blendend. Das sich hierbei entwickelnde Licht ist bei ungleichen Körpern ebenfalls ungleich stark; gewisse geben bei gleichen Temperaturen ein viel blendenderes Licht als andere. Gase dagegen brauchen eine viel höhere Temperatur, um leuchtend zu werden, als feste Körper. Eine kleine Flamme von einem Gemische von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, wie sie bei dem sogenannten Knallgas-Gebläse\*) entsteht, leuchtet mit einem so geringen blaulichen Schein, dass man sie in einem dunkeln Zimmer zwar sieht, dass sie aber kaum die nächsten Gegenstände erleuchtet. Hält man einen feinen Platindraht hinein, so wird er augenblicklich leuchtend und erleuchtet ringsherum die Gegenstände. Er schmilzt bald und leuchtet dann weniger stark. Aus allem diesen scheint also zu folgen, dass Wärme, wenn sie zu einer gewissen Quantität angesammelt ist, in Licht überzugehen anfängt,

\*) Siehe den Artikel: Gebläse im letzten Band.

dass aber die Gröfse dieser Umwechselung bei einer gegebenen Temperatur nicht stets gleich ist, sondern von Nebenumständen abhängt.

Die Wärme in gehemmttem Zustand ist entweder *frei*, mit dem Streben sich nach allen Seiten hin mitzutheilen oder *gebunden* und für uns ganz unbemerkbar.

*Freie Wärme.* Ein erwärmter Körper erkaltet allmähig und theilt dabei seine Wärme den umgebenden, weniger warmen Körpern mit, die sich dadurch erwärmen; dies dauert fort, bis der vorher wärmer gewesene Körper dieselbe Temperatur wie seine Umgebung erlangt hat. Erkaltet ein erwärmter Körper in der Luft, so verliert er Wärme auf zweierlei Weise. Ein Theil derselben geht strahlend von seiner Oberfläche weg, ohne zur Erwärmung des Mediums, durch welches er wegstrahlt, beizutragen; ein anderer theilt sich unmittelbar von dem warmen Körper den Partikeln der umgebenden Körper mit und pflanzt sich durch diese von Partikel zu Partikel fort. Dieser Theil der Wärme trägt zur Temperatur-Erhöhung in den Körpern bei, in welche er eindringt. Berühren wir mit der Hand einen andern Körper, so fühlen wir, dass er entweder kalt oder warm ist, wenn er nicht zufällig dieselbe Temperatur wie die Hand hat. Was wir dann *warm* nennen, besteht darin, dass Wärme von dem berührten Körper in die Hand übergeht, und *kalt*, dass umgekehrt Wärme von der Hand in den berührten Körper übergeht. Ist die eine Hand zufälligerweise kälter als die andere, und befindet sich die Temperatur des Körpers zwischen denen der Hände, so fühlt er sich mit der wärmern Hand kalt, mit der kältern warm an. Unser Gefühl kann also niemals als ein zuverlässiges Mafs für Wärme in den uns umgebenden Körpern angewendet werden, und dies um so weniger, als das Gefühl dabei ungleich afficirt wird von Körpern, welche gleiche Temperatur haben, aber die Wärme ungleich leicht abgeben.

Wenn sich die Wärme auf diese Weise durch Mittheilung fortpflanzt, so zeigt es sich, dass die Fortpflanzung durch ungleiche Körper ungleich schnell geschieht; wir sagen, dass sie die Wärme ungleich leicht leiten. Gewisse Körper leiten die Wärme so äufserst schwer, dass wenn man damit einen erwärmten Körper von allen Seiten umgiebt, man die Wärme darin gleichsam einschliesen oder wenigstens veranlassen kann,

dass die Wärme daraus nur sehr langsam abgeleitet wird. Diese Körper nennt man *Nichtleiter der Wärme*. Indessen ist zu bemerken, dass es einen vollkommenen Nichtleiter der Wärme nicht giebt und dass eine absolute Einschließung von freier Wärme nicht möglich ist. Die besten bekannten Nichtleiter der Wärme sind diejenigen, womit der allweise Schöpfer der Natur die warmblütigen Thiere bekleidet und umgeben hat, nämlich die Haare, Wolle, Federn und die Luft. Demnächst kommen Holz und Holzkohle. Körper, welche die Wärme schnell ableiten, nennt man *Leiter der Wärme*. Diese sind die Metalle. Aber auch zwischen diesen bemerkt man eine bedeutende Verschiedenheit im Wärme-Leitungsvermögen. Despretz hat folgende, auf eigene Versuche gegründete Vergleichung zwischen dem Wärme-Leitungsvermögen einiger weniger Körper aufgestellt, ausgedrückt in relativen Zahlen:

Gold . . . . .	1000,0
Silber . . . . .	973,0
Kupfer . . . . .	898,0
Platin . . . . .	381,0
Eisen . . . . .	374,3
Zink . . . . .	363,0
Zinn . . . . .	303,9
Blei . . . . .	179,6
Marmor . . . . .	23,6
Porzellan . . . . .	12,2
Mauerstein - Thon . . . . .	11,4

Flüssige Körper leiten die Wärme auf dieselbe Weise durch unmittelbare Mittheilung fort, aber sie nehmen sie dabei schneller auf, als ihrem Wärme-Leitungsvermögen entspricht, weil der Theil eines flüssigen Körpers, der erwärmt wird, sich ausdehnt, dadurch leichter wird und in die Höhe steigt, und stets von neuen, noch nicht bis zu demselben Grad erwärmten Theilen ersetzt wird, bis Gleichgewicht eintritt. Das Leitungsvermögen bei den tropfbarflüssigen Körpern ist sehr ungleich und beruht hauptsächlich auf dem Leitungsvermögen, welches sie haben, wenn der geschmolzene Körper sich in fester Form befindet. So ist flüssiges Quecksilber, welches ein bei gewöhnlicher Luft-Temperatur geschmolzenes Metall ist, ein guter Wärmeleiter. Wasser dagegen und Lösungen in Wasser sind weniger gute Wärmeleiter, weil dies auch bei dem Wasser in

fester Form, dem Eis, der Fall ist. Wasser kühlt allerdings warme Körper sehr rasch ab, allein dies beruht auf der in allen Punkten stattfindenden vollkommenen Berührung mit der Oberfläche des warmen Körpers, was noch außerdem von der vorher erwähnten nach oben gehenden Bewegung des erwärmten Wassers befördert wird. Versucht man dagegen vermittelst Wassers die Wärme von einem warmen Körper abzuleiten, der sich unmittelbar an der Oberfläche desselben befindet, so wird es hier sehr heiss, bleibt aber einige Zoll tiefer fast unverändert kalt. Stellt man in ein Glasgefäß umgekehrt ein Thermometer, so dass es die Kugel oben hat, gießt Wasser hinein, bis es einige Linien hoch über letzterer steht, und darüber eine dünne Schicht von Terpentinöl oder Aether, die man anzündet, so dauert es sehr lange, bis das Thermometer einige Wärme anzeigt, die von der brennenden Oberfläche der Flüssigkeit abwärts geleitet worden ist. Gasförmige Körper würden im Allgemeinen zu den besten Nichtleitern gehören, wenn nicht die durch das Aufsteigen der erwärmten Theile in ihnen entstehende Bewegung den warmen Körper beständig mit neuen Theilen von erwärmtem Gas in Berührung setzte.

*Specifiche Wärme.* Zwei ungleiche Körper von gleicher Temperatur enthalten, weder wenn sie zu gleichem Gewicht, noch wenn sie zu gleichem Volum mit einander verglichen werden, eine gleiche Menge Wärme, sie brauchen also, um von einer gegebenen gemeinschaftlichen Temperatur bis auf eine gleiche Anzahl von Graden darüber erwärmt zu werden, eine ungleiche Menge Wärme, und geben umgekehrt, wenn sie von einer gleichen gemeinschaftlichen Temperatur eine gleiche Anzahl von Graden darunter abgekühlt werden, ungleiche Mengen von Wärme von sich. Die relative Wärmemenge, welche ungleiche Körper, zu gleichem Gewicht genommen, bei derselben Temperatur enthalten, nennen wir ihre *specifiche Wärme* und vergleichen sie mit der des Wassers, welche dann zu 1,000 genommen wird, ganz so wie es bei dem specifischen Gewicht geschieht. Da man sich vorstellte, dass die Wärme eine Materie sei, so nannte man sie auch die *Wärme-Capacität* der Körper. Man hat mehrere Wege, um die specifische Wärme der Körper zu bestimmen. Der älteste bestand darin, dass man die relative Menge von Eis von 0°

bestimmte, welche ungleiche Körper zu Wasser von 0° schmelzen, während sie von einer und derselben Temperatur bis zu 0° abgekühlt werden; diese Methode hatte aber den Fehler, dass sich das Wasser von dem ungeschmolzenen Theile des Eises nicht so vollkommen trennt, als es der Versuch erfordert. Mit gröfserm Erfolg hat man nachher von der Erwärmung Anwendung gemacht, die eine bestimmte gröfsere Menge Wassers erlangt, wenn gleiche Gewichte ungleicher Körper darin von einer gegebenen, für alle gleichen Temperatur abkühlen; eben so auch von der Zeit, die zur Abkühlung erwärmter Körper erforderlich ist, wenn sie, eingeschlossen stets in demselben polirten Futteral von Silber oder Gold, im luftleeren Raum eine gleiche Anzahl von Graden, z. B. von 15 Graden zu 0° über der im Zimmer befindlichen Luft-Temperatur, abkühlen gelassen werden. Da diese Versuche in dem Gebiete der Physik liegen, so führe ich sie hier nur dem Princip nach an.

Die relative specifische Wärme der Körper ist mit der Temperatur Veränderlichkeiten unterworfen, und nimmt in einem ungleichen Verhältniss mit höheren Temperaturen zu. Sie wird auch durch Zusammendrücken verändert und wird durch Ausdehnung gröfser, was man am besten an gasförmigen Körpern bemerkt. Durch rasches und starkes Zusammenpressen erhitzt sich die Luft so stark, dass sie Zunder oder Baumwolle anzündet, wie man bei dem sogenannten pneumatischen Feuerzeug sehen kann; umgekehrt kann man durch rasche Verdünnung, d. h. Ausdehnung der Luft, ihre Temperatur um mehrere Grade senken, was sich Alles darauf gründet, dass wenn sich ihre specifische Wärme vermindert, ihre Temperatur sich erhöht, und umgekehrt, weil im erstern Falle die vorhandene Quantität von freier Wärme mehr wird, als zur ursprünglichen Temperatur erforderlich ist, während sie im letztern Falle zu ihrer Beibehaltung unzureichend wird.

Dulong und Petit haben bemerkt, dass die specifische Wärme der festen Grundstoffe in einem bestimmten Verhältniss zu ihrem Atomgewicht steht, in der Art, dass wenn das Atomgewicht mit der specifischen Wärme multiplicirt wird, man von allen einfachen Körpern dieselbe Zahl erhält, eine Zahl, die bei den Versuchen von D. und P. zwischen 38 und 39 schwankte. Jedoch fanden sie einige Ausnahmen. Reg-

nault, welcher diese Versuche später wiederholte, fand diesen Schluss bestätigt und stiefs auf wenigere Ausnahmen als jene; indessen fand er doch ebenfalls einige. Bei diesen Ausnahmen war die specifische Wärme ein Multiplum oder Submultiplum mit einer ganzen Zahl von der Quantität, die erforderlich wäre, um mit der angeführten Regel übereinzustimmen. Diese Ausnahmen sind 4, nämlich Kohlenstoff, Uran, Wismuth und Silber. Der Kohlenstoff hat aufserdem eine verschiedene spec. Wärme im Zustand von Diamant und in dem von Holzkohle, von denen keine mit der Regel übereinstimmt. Aus seinen Versuchen über die spec. Wärme zusammengesetzter Körper hat Regnault das allgemeine Resultat gezogen, dass sich ihre specifische Wärme umgekehrt wie ihre Atomgewichte verhalte. Inzwischen geben die directen Versuche Abweichungen von diesem Verhältniss, welche wohl nicht ganz Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden können. Schröder hat zu zeigen gesucht, dass diese Abweichungen in unmittelbarem Zusammenhang stehen mit der bei der chemischen Vereinigung der Grundstoffe stattfindenden, durch Versuche nachgewiesenen Verminderung der Molekulvolumina der Grundstoffe, die darauf beruht, dass die Vereinigungskraft die verbundenen ungleichartigen Atome mehr einander nähert, als die Zusammenhangskraft die gleichartigen in noch unverbundenem Zustand (Vergl. p. 18). Wiewohl sich allerdings mit Sicherheit voraussehen lässt, dass dies auf die Quantität der specifischen Wärme influiren muss, so kann doch dieser Gegenstand noch nicht als hinreichend ausgemittelt betrachtet werden.

*Gebundene oder latente Wärme.* Es ist eine allgemein bekannte Erscheinung, dass sehr viele Körper durch Erwärmung geschmolzen und flüssig werden können. Sie gehen dann in diejenige Aggregationsform über, welche wir (p. 22) den *tropfbar flüssigen Zustand* genannt haben. Die Umänderung der festen in die geschmolzene Form beruht nicht blofs auf einer Vergrößerung der gegenseitigen Entfernung der Atome, die aufserdem auch nicht immer stattfindet, denn Eis z. B. nimmt ein größeres Volumen ein, als das durch sein Schmelzen entstehende Wasser; es sind dabei auch zwei andere wesentliche Umstände eingetreten: die Atome haben die fixe Richtung verloren, in der sie von der Zusammenhangskraft zusammengehalten wurden, und sind über einander beweglich ge-

worden, und es ist Wärme verschwunden, Wärme *gebunden* oder *latent* geworden. Diese beiden Umstände machen die Hauptmomente des Schmelzens aus.

Was das erste Moment betrifft, die Lösung des Zusammenhangs zwischen den gleichartigen Atomen, so kann man sich leicht versinnlichen, wie dies zum flüssigen Zustand beiträgt; reibt man einen Sandstein, welcher aus kleinen runden, mit einander verbundenen Körnern besteht, zu einem gleichförmigen Pulver von eben so großen Körnern, so hat man den zuvor festen Körper in einen flüssigen verwandelt, der wie eine Flüssigkeit ausgegossen werden kann, der leicht eine horizontale Oberfläche annimmt etc., was Alles davon herrührt, dass die kleinsten und runden Theilchen nicht mehr an einander befestigt sind.

Das andere Moment, dass Wärme latent geworden ist, kann man durch einen ganz einfachen Versuch nachweisen. Stellt man zwei Thetassen auf eine warme Stelle neben einander, füllt die eine mit Wasser von  $0^{\circ}$  und die andere mit einem gleichen Gewicht Eis, zu gröblichem Pulver gestossen, und senkt in jede ein Thermometer, so dass die Kugel in den Mittelpunkt zu stehen kommt, so findet man, dass das Thermometer im Wasser sogleich zu steigen beginnt und damit fortfährt, bis es die Temperatur der Stelle erlangt hat. Aber das Thermometer in dem Eis bleibt unveränderlich auf  $0^{\circ}$  stehen; jedoch schmilzt das Eis allmählig und verwandelt sich in flüssiges Wasser, und erst wenn wenig Eis mehr auf diesem schwimmt, fängt das Thermometer an ein wenig zu steigen, fällt aber wieder auf  $0^{\circ}$ , sobald das Eis mit dem Wasser umgerührt wird. Beide Tassen haben unterdessen Wärme aufgenommen, und diejenige, welche das Eis enthält, hat in der That mehr Wärme aufgenommen, da sie kalt blieb und die Wärme sich stets um so rascher von einem wärmern auf einen kältern Körper mittheilt, je größer der Temperatur-Unterschied ist. Hier ist also Wärme verschwunden und latent geworden.

So lange man die Wärme als eine Materie betrachtete, erklärte man dies so, dass der feste Körper mit der Wärme eine chemische Verbindung eingehe und dass der geschmolzene Körper diese Verbindung sei, worin also die Wärme von dem festen Körper gebunden wäre. Hiervon leitet sich der

Ausdruck *gebundene Wärme* her. Wiewohl wir jetzt, seitdem die Wärme nicht mehr als eine Materie betrachtet werden kann, keinen Grund mehr haben, diese Erklärung für gültig zu halten, so haben wir doch nichts Annehmbares, was an die Stelle gesetzt werden könnte.

Das merkwürdige Verhältniss der latenten Wärme wurde von Joseph Black entdeckt, welcher 1762 die erste Nachricht darüber mittheilte. Es wurde nachher näher ausgemittelt sowohl durch Black's viele Jahre lang fortgesetzte Versuche, als auch durch die Forschungen von Lavoisier und de la Place und die von Wilcke. Die einfache und damals so richtig scheinende Erklärung, die ich oben anführte, wurde von Black gegeben und von den genannten Naturforschern angenommen, und, um die Wahrheit zu sagen, ist sie gewiss noch jetzt diejenige, nach welcher die Erscheinung am besten aufgefasst werden kann. Dass die Wärme im gehemmten Zustand aus einer Vibration der kleinsten Theilchen der Materie bestehen könne, gleich wie der Schall in einer Glocke nach einem Schläge des Klöpfels aus Vibrationen besteht, und dass die Fortpflanzung der Wärme durch Wärmeleitung in der Mittheilung dieses vibrirenden Zustandes bestehen könne, ist nicht schwer zu begreifen. Dass aber die Wärme in dem Zustand, worin wir sie latent nennen, von solchen Vibrationen ausgemacht werde, ist nicht so leicht mit unseren gewöhnlichen Begriffen in Einklang zu bringen. Hiermit mag es sich nun verhalten wie es will, die latente Wärme, welche nun weder auf das Gefühl noch auf das Thermometer wirkt, ist in dem geschmolzenen Körper vorhanden und bleibt Jahrtausende lang darin, so lange er nicht erstarrt; geschieht aber dieses, so kommt stets von Neuem dasselbe Quantum von Wärme zum Vorschein, welches beim Schmelzen latent wurde, und wirkt nun wieder auf das Gefühl und das Thermometer.

Um durch einen ganz einfachen Versuch dieses Wiedervortreten der Wärme beim Erstarren eines geschmolzenen Körpers darzulegen, braucht man nur ein Gefäß mit gut ausgekochtem, luftfreiem Wasser, in welches ein Thermometer eingesenkt ist, an einer Stelle ganz ruhig stehen zu lassen, wo die Temperatur einige Grade unter  $0^{\circ}$ , aber nicht unter  $-5^{\circ}$  ist. Beobachtet man nun den Punkt, wo die Temperatur des Wassers auf  $-3^{\circ}$  oder  $-4^{\circ}$  gesunken ist, und rührt



es dann mit dem Thermometer rasch um, so gesteht es zu einem Magma von Eisnadeln und das Thermometer steigt auf  $0^{\circ}$ . Es hat sich nämlich im Gesteigungsmoment so viel Wärme entwickelt, dass die ganze Wassermasse um 3 oder 4 Grade erwärmt worden ist.

Ein anderer Versuch in höheren Temperaturen, den man leicht ausführen kann, ist folgender: man schmilzt vor dem Löhrohr auf der Kohle ein etwa Hanfsamen großes Stückchen basisches phosphorsaures Bleioxyd (welches nicht selten als Mineral vorkommt und Grünbleierz genannt wird) zu einer Kugel und beobachtet sie genau beim Erkalten. Es tritt dann ein Moment ein, wo sie zu einem polyëdrischen Krystall erstarrt, und in diesem Augenblick wird die Masse, die bereits bis unter die Glühhitze abgekühlt war, für einen Augenblick lang wieder schwach glühend, aber sichtbar bei Tageslicht und besonders gut bei Feuerlicht. Es ist dies mit mehreren Körpern der Fall, die im Erstarrungsmoment krystallisiren, aber nicht mit anderen, die nur in Folge des Sinkens der Temperatur erstarren, und nicht durch eine im Augenblick wirkende positive Kraft. Wir werden außerdem im Folgenden viele Fälle kennen lernen, wo latente Wärme in Menge wieder frei wird.

Jeder einzelne Körper hat eine bestimmte und unveränderliche Temperatur, wobei er schmilzt. Man nennt sie theils *Schmelzpunkt*, theils *Erstarrungspunkt*, weil der Körper beim Erkalten aus dem geschmolzenen Zustand in den festen bei derselben Temperatur übergeht, wobei er beim Erwärmen vom festen in den geschmolzenen Zustand übergeht. Bei geschmolzenen Körpern, die krystallisiren, ist es sehr oft der Fall, dass die Temperatur, wenn sie in völliger Ruhe gelassen werden, mehrere Grade unter den Erstarrungspunkt sinkt, ehe die Krystallisation eintritt; so wie sie aber beginnt, steigt ein in die Masse eingesenktes Thermometer wieder bis zum Erstarrungspunkt und bleibt darauf stehen, bis die ganze Masse feste Form angenommen hat, worauf es wieder zu sinken anfängt, nachdem keine latente Wärme mehr entwickelt wird. In solchen Fällen ist es sehr leicht, mit voller Genauigkeit den Erstarrungspunkt zu bestimmen.

Bei den verschiedenen Körpern sind die Schmelzpunkte sehr bedeutend verschieden; Quecksilber schmilzt bei  $40^{\circ}$  un-

ter dem Gefrierpunkt, Wasser bei  $0^{\circ}$ , Wachs bei  $+ 65^{\circ}$ , Zinn bei  $+ 228^{\circ}$ , Blei bei  $+ 312^{\circ}$ ; die Schmelzpunkte des Kupfers und Eisens sind zu hoch, als dass sie sicher bestimmt werden könnten, und der der Kohle ist noch niemals erreicht worden.

Ein geschmolzener Körper, dessen Temperatur beständig erhöht wird, vergrößert sein Volumen \*), bis er endlich bei einer gewissen Temperatur in den *luftförmig flüssigen Zustand* übergeht oder sich in *ein Gas* verwandelt.

Geschieht dies auf eine solche Weise, dass der geschmolzene Körper von unten erhitzt wird, so bilden sich auf dem Boden des Gefäßes, worin das Erhitzen geschieht, Gasblasen, die unaufhörlich in der Flüssigkeit aufsteigen und an ihrer Oberfläche bersten, indem sich das Gas in der Luft verbreitet und entweicht. Das Kochen des Wassers ist ein allgemein bekanntes Beispiel hiervon. Beobachtet man Wasser, welches in einem Gefäß erhitzt wird, so sieht man, dass, ehe es noch zu sieden beginnt, Luftblasen von dem Boden aufsteigen und wieder verschwinden, ehe sie noch an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangen. Dabei entsteht ein eigenthümlicher, zuweilen singender Ton, der gänzlich aufhört, sobald die Blasen bis zur Oberfläche des Wassers gelangen. Die Ursache hiervon ist, dass die Flüssigkeit an dem von der Hitze unmittelbar getroffenen Boden des Gefäßes in Gas verwandelt wird, ehe die höheren Schichten derselben den dazu erforderlichen Wärme-grad erlangt haben, die aufsteigenden Blasen condensiren sich oben in der Flüssigkeit, wobei das Zusammenfallen des Wassers gegen sich selbst den Ton bewirkt, der aufhört, wenn die Blasen nicht mehr condensirt werden.

Die Temperatur, wobei ein Körper in Gas verwandelt wird, heisst sein *Siedepunkt* oder auch sein *Condensationspunkt*, weil das Gas bei der Abkühlung wieder bei derselben Temperatur in den tropfförmig flüssigen Zustand condensirt wird. Die verschiedenen Körper haben ungleich hohe Siedepunkte. Gewisse Körper haben ihn weit unter  $0^{\circ}$  und behalten also bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft stets ihre Gasform. Andere haben ihn nicht viele Grade über  $0^{\circ}$ ; diese

---

\*) Von dieser Regel giebt es einige Ausnahmen, die an ihrem Orte angeführt werden sollen, wie z. B. das Wasser, welches sich von  $0^{\circ}$  bis  $+ 4^{\circ}$  zusammenzieht und erst von diesem Grad an sich auszudehnen anfängt.

nennt man im Allgemeinen flüchtige Körper, weil sie sich bei gewöhnlichen Lufttemperaturen in offenen Gefäßen sehr schnell verflüchtigen; andere haben ihn so hoch, dass die Wärme der Luft zu ihrer Verflüchtigung wenig beiträgt. Gewöhnlicher Aether siedet bei  $+ 36^{\circ}$ , Alkohol bei  $+ 78^{\circ}$ , Wasser bei  $+ 100^{\circ}$ , Schwefelsäure bei  $+ 326^{\circ}$ , Quecksilber bei  $+ 356^{\circ},5$ . Andere bedürfen Glühhitze, um zu sieden, wie z. B. Zink; andere dagegen vertragen sogar Weißglühhitze ohne sich zu verflüchtigen und werden *feuerbeständig* genannt, ein Ausdruck, der auch für Körper gebraucht wird, welche in sehr hohen Temperaturen nicht schmelzbar sind. Man hat Ursache zu vermuthen, dass alle Grundstoffe bei einer gewissen Temperatur in Gas verwandelt werden können, dass aber für viele diese Temperatur so hoch ist, dass wir sie nicht hervorbringen können. Wenn der elektrische Schlag feine Metalldrähte, z. B. von Gold oder Platin, zerstäubt, so kann dies nur dadurch geschehen, dass sie durch die momentane außerordentlich hohe Temperatur in ein Gas verwandelt werden, welches sich auf die benachbarten Körper wieder condensirt, wie es z. B. bei dem gewöhnlichen Versuche, wo der Draht zwischen zwei Glasscheiben gelegt wird, der Fall ist. Dagegen können viele zusammengesetzte Körper nicht in Gasform existiren, aus dem Grunde, weil sie, noch ehe ein Siedepunkt eintritt, von der Wärme durch Umsetzung ihrer Bestandtheile zerstört werden. Verschiedene feste Körper gehen aus dem festen Zustand, ohne vorher zu schmelzen, unmittelbar in Gasform über, dies findet statt, wenn Schmelz- und Siedepunkt sehr nahe an einander liegen, wobei der gasförmig weggehende Theil so viel Wärme mitführt, dass der Schmelzpunkt nicht erreicht wird. Erhöht man aber, wie wir sogleich sehen werden, den Siedepunkt durch starken Luftdruck, so lassen sie sich schmelzen.

Der Siedepunkt ist nämlich bei einem und demselben Körper nicht constant, sondern verändert sich mit dem Luftdruck. Je höher dieser ist, um so höher wird der Siedepunkt, und umgekehrt. Wo in dem Folgenden Siedepunkte genannt sind, ohne Angabe der Barometerhöhe, ist stets eine Barometerhöhe von  $0^{\circ},76$  verstanden. Wird ein flüchtiger Körper in einem verschlossenen Raum erhitzt, so hört das Sieden bald auf und tritt nicht wieder ein, so lange das Gefäß hält; denn der Druck, der von dem eigenen Gas des Körpers ausgetübt wird,

verhindert die Bildung von neuen Antheilen Gas. Berstet aber dann das Gefäß, so verwandelt sich noch ein fernerer großer Theil des noch liquiden Körpers augenblicklich unter Explosion in Gasform, wovon die Dampfkessel-Explosionen so bekannte unglückliche Beispiele darbieten.

Bei niedrigerem Druck als der gewöhnliche atmosphärische sind alle Siedepunkte niedriger, und im luftleeren Raum kann man Wasser bei allen Temperaturen zum Sieden bringen. Ein Versuch, der gewöhnlich für den, welcher ihn zum ersten Mal sieht, sehr auffallend erscheint, ist folgender: Man füllt einen schmalhalsigen Glaskolben bis zu  $\frac{1}{2}$  mit siedendem Wasser, setzt in die Mündung einen guten, wohl schließenden Kork ein, durch welchen eine Glasröhre geht, deren auswärtiges Ende in eine feine Spitze ausgezogen ist. Man bringt das Wasser im Kolben zum Sieden und erhält es darin  $\frac{1}{4}$ , oder  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, um mit dem Wassergase alle atmosphärische Luft auszutreiben, und schmilzt dann die Oeffnung in der Spitze der Glasröhre zu. Man nimmt den Kolben sogleich vom Feuer, wo dann das Sieden bald aufhört; taucht man ihn aber nun bis oben an den Hals in ein Gefäß mit kaltem Wasser, je kälter um so besser, so fängt das Wasser wieder mit äußerster Heftigkeit zu kochen an. Denn nachdem die atmosphärische Luft aus dem Kolben ausgetrieben ist, enthält er über dem Wasser nur Wassergas. Wird es nun in kaltes Wasser getaucht, so wird das Glas abgekühlt, das Wassergas condensirt sich darauf, es entsteht ein luftleerer Raum, und das Wasser, welches langsamer abgekühlt wird, fährt nun eine Weile in dem luftleeren Raum zu kochen fort.

Noch ein Umstand, der auf eine nicht so leicht erklärliche Weise auf den Siedepunkt einwirkt, ist die Gegenwart von eckigen Körpern, von deren Kanten und Ecken das Gas gleichsam auszuströmen scheint. Erhitzt man Wasser in einem Gefäß zum Sieden, und nimmt es, wenn es in vollem Sieden ist, vom Feuer, so hört dieses auf; wirft man aber nun sogleich eine kleine Menge irgend eines nicht löslichen pulverförmigen Körpers hinein, so geräth das Wasser mit solcher Heftigkeit von Neuem ins Sieden, dass es leicht überläuft, und die Temperatur fällt dabei ungefähr um 1 Grad. Gay-Lussac hat gezeigt, dass in Metallgefäßen das Wasser bei einer  $1\frac{1}{2}$  Grad niedrigern Temperatur kocht, als in Glas oder Porzellan in-

wendig mit vollkommen glatter Oberfläche, daher auch stets der Siedepunkt an den Thermometern nicht blofs durch Sieden in Metallgefäfsen, sondern auch auf die Weise bestimmt werden muss, dass das Thermometer nicht in das Wasser, sondern darüber in den Raum, der beständig von Wassergas durchströmt ist, gehalten wird, zu welchem Endzweck man ein besonders dazu eingerichtetes Gefäfs anwendet. — Dieses Sieden bei niedrigerer Temperatur rührt jedoch nicht davon her, dass das Metall ein besserer Wärmeleiter als Glas ist, denn das Wasser siedet in Glasgefäfsen bei derselben Temperatur wie in Metall, wenn man einen Metalldraht oder Feilspäne von Metall, am besten von Platin, hineinlegt, wo dann das bei dem Kochen sich bildende Gas in einem beständigen Strom von diesen ausgeht. Diese Eigenschaft spitzer oder eckiger Körper, die Gasentwicklung aus Flüssigkeiten zu befördern, zeigt sich in vielen Fällen; enthält z. B. eine Flüssigkeit ein Gas aufgelöst und man wirft ein Pulver hinein, so beginnt von jedem einzelnen Körnchen desselben eine Gasentwicklung, so dass in der ganzen Masse ein Aufbrausen entsteht, eine Erscheinung, die Jeder gesehen hat, der einmal zu Champagner Zuckerpulver mischte. Bringt man einen am Rande zerriebenen und feuchten Papierstreifen in ein Glas mit diesem Wein, so sieht man, wie von den feinen Fasern an dem zerriebenen Rande des Papiers beständig Gas gebildet wird und ausströmt, was mehrere Stunden lang dauern kann.

*Gase.* Der Name Gas wurde zuerst von van Helmont gebraucht, der bemerkte, dass sich bei der Gährung aus der Flüssigkeit eine Luft entwickelte, die von der gewöhnlichen atmosphärischen verschieden war. Er nannte sie *Gas*, abgeleitet von dem holländischen *Gäscht* (Schaum, gährende Masse). Dieser Namen wird seitdem für alle gasförmige Körper angewendet, in der Art, dass man den Namen des wägbaren Körpers voran setzt und z. B. Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Kohlensäuregas sagt für die Gase von Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure.

In Betreff der Beständigkeit des Gaszustandes theilt man die Gase in drei Classen ein, nämlich in *beständige*, *coërcibele* und *unbeständige Gase*.

1. *Beständige* oder *permanente Gase*. Man konnte sie bis jetzt weder durch Abkühlung, noch durch Druck, noch

durch beide gemeinschaftlich, in die feste oder tropfbare Form condensiren. Ihre Anzahl ist beschränkt. Die merkwürdigsten darunter sind die 3 einfachen Gase: Sauerstoffgas, Stickgas und Wasserstoffgas, von denen die beiden ersteren, mit einander gemengt, die atmosphärische Luft ausmachen. Von dieser hat zwar Perkins angegeben, dass sie bei einem Druck von 600 Atmosphären anfangen soll, condensirt zu werden und bei 1200 Atmosphären vollkommen tropfförmig condensirt sein soll; aber der Versuch geschah in einem Apparat von Metall, der verhinderte zu sehen, was vorging, und der Schluss, dass die Luft wirklich tropfbare Form angenommen habe, ist daher nicht völlig zuverlässig, wenn er auch sonst nicht unwahrscheinlich ist. Diese Gase haben die Eigenschaft, dass sich die Aenderung ihres Volumens durch Druck stets umgekehrt wie die Größe des Drucks verhält (das Mariotti'sche Gesetz). Man hat schon öfters vermuthet, die Ursache der Beständigkeit dieser Gase möge in einem ihnen eigenthümlichen Umstand, der nicht allen Gasen gemein wäre, begründet sein, aber so viel wir jetzt schliessen können, kann diese Ursache keine andere sein als die, dass ihr Condensationspunkt sehr tief, etwa  $200^{\circ}$ , unter dem 0 Punkt des Thermometers liegt; denn wir werden weiter unten sehen, dass unbeständige Gase bei einer höhern Anzahl Grade über ihrem Condensationspunkt einen sehr hohen Druck vertragen und sich dabei wie beständige Gase verhalten.

2) *Coërcibele Gase* nennen wir solche, deren Condensationspunkte sich so sehr dem Gefrierpunkt des Wassers nähern, dass sie bei gewöhnlicheren Temperaturen der Luft ihre Gasform behalten, die wir aber durch Abkühlung oder Druck, oder durch beide gemeinschaftlich, in die feste oder liquide Form condensiren können. Noch vor einigen Decennien hielt man die meisten, zu dieser Abtheilung gehörenden Gase für beständige; aber 1825 gelang es Faraday, sie durch ein ganz einfaches Verfahren zu condensiren. Er benutzte dazu ihren eigenen Druck, indem er sie in verschlossenen Gefäßen sich entwickeln ließ; in dem Masse als sich das Gas entwickelte, wurde es, so eingeschlossen, immer weiter zusammengepresst, so dass der Theil, der sich zuletzt unter einem gewissen höhern Druck entwickelte, nicht Gasform annahm, sondern sich im Zustand eines tropfbaren Liquidums abschied.

Es ergab sich, dass mehrere dieser Gase bei einer Temperatur von  $+ 7^{\circ}$  bis  $10^{\circ}$  nicht mehr als 4 bis 5 Atmosphären, und bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$  noch weniger Druck zu ihrer Condensation bedürfen. Andere brauchen bei  $+ 10^{\circ}$  zwischen 50 und 60 Atmosphären Druck, bei  $0^{\circ}$  aber nur zwischen 30 und 40. Diese Gase weichen beim Zusammendrücken um so mehr vom Mariotti'schen Gesetz ab, je leichter sie sich condensiren lassen, d. h. je höher auf der Thermometerscale ihr Condensationspunkt liegt. Aber bei einer gröfsern Grad-Anzahl über diesem Punkt nähern sie sich immer mehr diesem Gesetz.

3) *Unbeständige Gase* nennen wir solche, welche durch Sieden gebildet werden und deren Condensationspunkt höher ist als die Temperaturen, die gewöhnlich in der Atmosphäre vorkommen können, und die sich also bei diesen stets in fester oder tropfbarer Form erhalten. Sie werden von allen Körpern gebildet, deren Siedepunkt  $+ 25^{\circ}$  übersteigt.

Wenn ein so gebildetes Gas in die Luft strömt, so wird es davon abgekühlt und zu feinen Theilchen condensirt, wodurch die Luft unklar, nebelig wird; diese Theilchen bestehen dann, wenigstens bei dem Wassergas, theils aus mikroskopisch kleinen Tropfen, theils aus kleinen Bläschen, die sich in der Luft lange schwebend erhalten. Dies nennt man *Dunst* oder *Dampf*. In diesem Zustand befindet sich das Wasser in den Wolken und im Nebel. Manche gebrauchen das Wort Dampf (*Vapeur*) für unbeständige Gase in ihrem gasförmigen Zustand; allein durch diese Aenderung der Bedeutung, die das Wort im gewöhnlichen Sprachgebrauch hat, beraubt man sich in der Wissenschaft eines besondern Namens für diese Art Zustand.

Wenn sich unbeständige Gase auf festen Körpern condensiren, so setzen sie sich in Tropfen ab, und die festen Körper üben diesen Einfluss auf unbeständige Gase auch in Entfernung aus. Dies ist z. B. die Ursache, warum die Berge so viel Wasser aus der Luft ansammeln, und warum es in Gebirgsländern häufiger regnet als auf dem flachen Lande.

Wenn sich ein Körper durch Sieden in Gas verwandelt und das so gebildete Gas in ein Gefäß geleitet wird, welches man beständig abkühlt, so condensirt sich das Gas wieder. Dies bietet bei chemischen Operationen ein sehr häufig angewandtes Mittel dar, um flüchtige Körper von weniger flüchtigen

gen zu trennen, welche letztere dann in dem Kochgefäß zurückbleiben. Diese Operation wird *Destillation* genannt, wenn das Condensirte in tropfbar flüssigem Zustand erhalten wird, und *Sublimation*, wenn es aus der Gasform unmittelbar in fester Form sich absetzt. Bei solchen Destillationen benutzt man zur Erleichterung der Gasbildung, so oft sie in Glasgefäßen geschehen, deren glatte Flächen, wie wir oben sahen, nur schwierig Gasbildungspunkte geben, den Einfluss eckiger Körper, indem man hierzu entweder einige gebogene oder spiralförmig gewundene Platindrähte oder noch besser die eckigen Körner von Osmium-Iridium, einem in allen Säuren unlöslichen Mineral, anwendet, da sowohl diese als auch das Platin, wie ich später noch zeigen werde, aufser der eckigen Beschaffenheit, in diesem Falle noch eine spezifische Kraft zu wirken haben, wodurch die Operation bedeutend beschleunigt wird \*).

Die unbeständigen Gase werden bei ihrem Siedepunkt durch einen sehr unbedeutenden Druck partiell condensirt, können jedoch bei einer darüber sehr erhöhten Temperatur einem sehr hohen Druck widerstehen und ihre Gasform behalten, wiewohl mit einem durch den Druck stark verringerten Volum. Cagniard de la Tour fand, dass Wasser, in einer starken und zugeschmolzenen Glasröhre eingeschlossen, sich bei  $+ 400^{\circ}$  gasförmig erhält, ungeachtet es, nebst der zugleich mit eingeschlossenen Luft, nicht mehr als das Vierfache vom Volum des liquiden Wassers einnimmt. Bei  $207^{\circ}$  konnte Alkohol auf gleiche Weise in einem Raum von nur dem dreifachen Volum des flüssigen Alkohols, und Aether bei  $+ 160^{\circ}$  in einem Raum von nur dem zweifachen Volum des flüssigen Aethers gasförmig erhalten werden. Bei diesen hohen Temperaturen und darüber verhalten sich also diese unbeständigen Gase wie beständige.

Unbeständige Gase bilden sich nicht blofs durch Sieden, sondern auch durch sogenannte *Abdunstung* und bei Temperaturen weit unter dem Siedepunkt. Dies steht mit der Abhängigkeit des Siedepunkts vom Druck im Zusammenhang; allein hier die Abdunstung abzuhandeln, würde mich zu sehr von dem Hauptgegenstand entfernen, ich werde sie daher bis

---

\*) Siehe ferner den Artikel *Destillation* im letzten Theil.



zur Beschreibung des Wassers verschieben, wo diese Lehre besser entwickelt und verstanden werden kann, da das Wasser der Körper ist, auf den sie die größte Anwendung findet.

Die Gase werden durch die Wärme in einem viel größeren Verhältniss ausgedehnt, als feste und tropfförmige Körper. Die beständigen Gase dehnen sich dabei proportional mit der Temperatur und nach einem ihnen gemeinschaftlichen Gesetz aus. Dalton machte zuerst aufmerksam hierauf und suchte die Größe der Ausdehnung für eine gegebene Anzahl von Graden, z. B. zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ , zu bestimmen. Gay-Lussac, der gleichzeitig und mit etwas genaueren Resultaten hierüber Versuche anstellte, bestimmte, dass diese Ausdehnung ein gegebener Theil vom Volumen des Gases bei  $0^{\circ}$ , unter unverändertem Druck, sei, und zwar gleich für jeden Grad über oder unter  $0^{\circ}$ . Die Größe dieses Theils, die in der Physik der *Dilatations-Coëfficient* genannt wird, ist später der Gegenstand der Forschungen von Rudberg, Magnus und Regnault gewesen. Durch die vollkommen übereinstimmenden Versuche der beiden letzteren ist er zu 0,003665 für jeden Grad der 100gradigen Thermometerscale bestimmt worden, so dass das Volumen des Gases, wenn es bei  $0^{\circ} = 1,0000$  ist, bei  $+ 100^{\circ} = 1,3665$  wird. Hieraus lässt sich sehr leicht berechnen, welches Volumen ein bei einer gewissen Temperatur gemessenes Gas bei einer andern Temperatur, unter gleichem Druck oder durch Rechnung auf gleichen Druck reducirt, einnimmt. Auf den Grund des Umstandes, dass sich der Dilatations-Coëfficient in ungleichen Temperaturen gleich zeigt, glaubte man mit einiger Wahrscheinlichkeit die Gradzahl der tiefsten Grenze der Thermometerscale oder ihren absoluten Nullpunkt berechnen zu können, weil, wenn die Zusammenziehung des Gases mit 0,003665 seines Volumens bei  $0^{\circ}$  und bei  $0^{\circ}$ , 75 Druck fortgesetzt wird, für jeden Thermometergrad, um welchen die Temperatur sinkt, das Volumen des Gases bei  $- 272,851$  auf 0 reducirt ist. Es lässt sich wohl voraussehen, dass bei diesen niedrigen Temperaturen der Dilatations-Coëfficient werde anfangen unbeständig zu werden, aber dies influirt nicht auf das Resultat der Rechnung, so weit er von und über einer gewissen Gradzahl alsdann fortfährt, constant zu sein.

Die unbeständigen Gase haben zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  fast

dieselbe Ausdehnung, jedoch ist sie um so grösser, je näher der Condensationspunkt des Gases dem Punkte liegt, wobei die Ausdehnung durch Versuche bestimmt wurde. So hat sowohl Magnus als Regnault gefunden, dass das Kohlen-säuregas, dessen Condensationspunkt ungefähr bei  $-100^{\circ}$  liegt, sich zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  um 0,369 ausdehnt; das schwefel-saure Gas aber, welches seinen Condensationspunkt zwischen  $-18^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  hat, dehnt sich, nach Magnus, um 0,3856 aus.

Die Gase haben nicht alle gleiche specifische Wärme. Durch Dulong ist es ermittelt, und von de la Rive und F. Marcet bestätigt worden, dass die beständigen Gase der Grundstoffe, verglichen unter gleichem Volumen und Druck, gleiche specifische Wärme haben. Dies ist nicht der Fall mit den zusammengesetzten Gasen, deren specifische Wärme wahrscheinlich in einem zusammengesetzten Verhältniss ihrer Dichtigkeit und Zusammensetzung steht; ein bestimmtes Gesetz ist noch nicht dafür aufgefunden worden.

Wird ein Gas nicht von einem eingeschlossenen Raum aufgenommen, so breitet es sich, in Folge der gegenseitigen Repulsion der Theilchen, so gut wie ins Unendliche aus, für welche Verbreitung, wenn der Raum unendlich ist, es keine andere Grenze giebt, als die Wirkung der Schwerkraft, welche den wägbaren Theilen des Gases nicht gestattet, sich von dem Erdball zu entfernen und in den Weltraum zu verbreiten. Ein Gas verbreitet sich dabei in einem andern, bis sie gleichförmig mit einander vermischt sind. Das ungleiche specifische Gewicht der Gase macht dabei keinen Unterschied, die schwersten Gase verbreiten sich sehr rasch in den leichtesten bis zur gleichförmigsten Vermischung. Da die kleinsten Theile eines Gases, die sich in kleiner Menge in einer grossen Quantität eines andern Gases vertheilen, bald unter einander die Entfernung erreicht haben würden, über welche hinaus die Schwerkraft ihre weitere Trennung nicht zulässt, im Fall sie sich im luftleeren Raum ausbreiten, so üben die kleinsten Theile des in grösserer Menge vorhandenen Gases dieselbe Repulsion auf die Theile des beigemischten Gases aus, welche sie unter einander auf sich selbst ausüben, und hierdurch entsteht die gleichförmige Verbreitung in grossen Räumen, wie z. B. in der Atmosphäre, welche, wie uns alle Versuche gelehrt haben, aus einem Gemenge in ungleicher relativer Quantität von haupt-

sächlich zwei Gasen, dem Sauerstoffgas und Stickgas, bestehend, überall, in der Höhe wie in der Tiefe, beide Gase in demselben Verhältniss mit einander gemengt enthält. Diese gegenseitige Neigung der Gase, sich in einander zu verbreiten, wird ihre *Diffusibilität* genannt. Diese Neigung ist etwas so Positives, dass sie vor sich geht durch Poren und Sprünge, die so fein sind, dass sie, wenn das Gas auf ihren beiden Seiten dasselbe ist, bei einem mäfsigen Druck nichts davon hindurchlassen. Sind aber auf den beiden Seiten die Gase verschieden, so gehen sie, ohne vermehrten Druck, in entgegengesetzten Richtungen hindurch und vermischen sich auf beiden Seiten mehr oder weniger rasch. Sie gehen auf diese Weise durch die Poren trockner thierischer Häute, dünner Häute von Kautschuck, Scheiben von Gyps, von unglasirtem Fayence, Thonschiefer etc. Jedoch gehen sie dabei, je nach ihrer Natur, ungleich leicht hindurch. Wasserstoffgas geht am raschesten, Kohlensäuregas und atmosphärische Luft viel langsamer. Die verschiedene Leichtigkeit, womit sie poröse Körper durchdringen, steht indessen in keinem bestimmten Verhältniss zu ihrem ungleichen specifischen Gewicht. Ich will dieses Verhalten der Gase durch Beispiele zu erläutern suchen. Füllt man eine trockne, aber dichte Ochsenblase mit Wasserstoffgas und legt sie unter eine grofse, mit atmosphärischer Luft gefüllte Glasglocke, so sieht man die Blase allmählig schlaffer werden und zusammenfallen, jedoch nur bis zu einem gewissen Grad, über welchen hinaus es nicht weiter geht. Untersucht man dann den Inhalt sowohl der Blase als der Glocke, so findet man, dass er in beiden ein Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft ist; das erstere ist aus der Blase entwichen, und die letztere ist umgekehrt hineingedrungen; allein da das Wasserstoffgas viel rascher gegangen ist, so ist auch von diesem mehr herausgedrungen als von atmosphärischer Luft hineingekommen, und dadurch ist die Blase zusammengefallen. Bringt man dagegen eine mit Luft fast angefüllte Blase in Wasserstoffgas, so findet dieselbe Auswechslung statt, da aber das Wasserstoffgas in einem gröfsern Verhältniss eindringt, als Luft herausgeht, so wird die Blase mehr und mehr gespannt und berstet zuletzt, wenn das Wasserstoffgas in hinreichendem Ueberschuss vorhanden ist. Füllt man eine trockne Ochsenblase mit Sauerstoffgas und lässt sie in der Luft hän-

gen, so bemerkt man in ihrem Volumen keine Aenderung; allein nach 5—6 Stunden enthält sie blofs atmosphärische Luft. Es dringt Sauerstoffgas heraus und Stickgas hinein, bis inwendig und auswendig die Luft gleich gemischt ist. Da diese Gase ungefähr gleich leicht gehen, so sieht man dabei keine bemerkenswerthe Veränderung im Volumen der Blase. Diese Beispiele mögen hinreichend sein, zu zeigen, mit welcher positiven Kraft die Gase sich in einander ausbreiten. Jedoch muss ich noch hinzufügen, dass in diesem Falle eine Erscheinung der Compression der Gase in den Poren stattfindet und wesentlichen Antheil nimmt, wie ich bei der Holzkohle näher erörtern werde, und worin die Ursache ihrer Neigung, selbst durch so enge Oeffnungen sich zu vermischen, gesucht werden muss.

Auf dieser Eigenschaft der Gase beruht der Umstand, dass die Luft in unseren Wohnungen, worin sich durch unser Athmen, unsere Ausdunstung und hauptsächlich durch die Verbrennung, womit sie in der kalten und dunklen Jahreszeit erwärmt und erleuchtet werden, gasförmige Producte verbreiten, ein unverändertes Gemisch von Sauerstoffgas und Stickgas bleibt; ungeachtet in den kälteren Klimaten die Fugen der Fenster verkittet werden, die Thüren verschlossen bleiben und die Klappe in dem Ofen über einer glühenden Kohlenmasse verschlossen ist, die sich in 24 Stunden auf Kosten der Luft im Zimmer in Kohlensäuregas verwandelt, die jedoch, in Folge ihrer Diffusibilität, in dem Masse als sie sich bildet, durch die Porosität des Gebäudes mit dem Kohlensäuregehalt der äußern umgebenden Luft sich rasch ins Gleichgewicht setzt.

Bei chemischen Versuchen müssen die Gase, um untersucht werden zu können, aufgesammelt werden. Der Raum, worin sie aufgenommen werden, muss ausdehnbar sein. Anfangs nahm man dazu nasse, gut ausgedrückte Ochsenblasen, welche, so lange sie nicht trocknen, die Gase ziemlich gut behalten, obwohl ihre Diffusion selbst durch Wasser bemerkbar ist. Auch Blasen von Kautschuck oder mit Kautschuckfirniss überzogene Beutel von Taffet sind hierzu angewendet worden und sind für gewisse Fälle anwendbar, weil durch sie die Diffusion sehr langsam geht. Gegenwärtig gebraucht man nur Glasgefäße dazu, die mit Wasser oder Quecksilber gefüllt und in einem Gefäße mit Wasser oder Quecksilber umgestülpt wer-

den, so dass ihre Mündung unter die Oberfläche dieser Flüssigkeiten zu stehen kommt. Werden nun die Gase, sobald sie sich bilden, durch eine gebogene Glasröhre unter die Mündung des umgestülpten Gefäßes geleitet, so steigen sie in Blasen darin auf, und das Wasser oder Quecksilber sinkt herab, bis das Gefäß mit dem Gas ganz angefüllt ist. Mit einer Schale Wasser und einer darin umgestülpten, zuvor mit Wasser gefüllten Flasche, die auf mehrfache Weise aufrecht stehend zu erhalten ist, hat man sogleich einen Apparat zur Auffangung von Gas, freilich in seiner einfachsten Form, aber immer doch anwendbar. Das Wasser führt jedoch einige Uebelstände mit sich, darin bestehend, dass verschiedene Gase davon aufgenommen werden, und dass die atmosphärische Luft, die es stets enthält, sich in dem aufgesammelten Gas verbreitet, das also auf diese Weise niemals frei von dieser Einmischung zu erhalten ist. Diese Uebelstände finden sich beim Quecksilber nicht, welches daher den Vorzug verdient; auch ist es bei genaueren Untersuchungen ganz unentbehrlich dazu, so kostbar es auch ist \*).

Betrachtet man den Gaszustand von einem atomistischen Standpunkt aus, so müssen wir annehmen, dass die Gase, je nach ihrer ungleichen Art, einfache oder zusammengesetzte Atome enthalten, die sich gegenseitig abstossen, bis ein Widerstand eintritt, welcher, wenn er nicht von der Beschränktheit des Gefäßes bedingt wird, zuletzt, wie bereits erwähnt wurde, von der Schwerkraft, welche sie zurückhält, ausgemacht wird. Die Gase, welche die Atmosphäre der Erde ausmachen, werden mit der Entfernung von der Erde immer dünner; aber in einer gewissen Entfernung von ihrer Oberfläche halten sich die Repulsionskraft der Atome und die Anziehung der Erde (die Schwere der Atome) das Gleichgewicht, und hier muss die stark verdünnte Atmosphäre sich mit einer Oberfläche endigen, die der Rundung des Erdballs folgt, wiewohl mit Abweichungen, welche durch die gröfsere Umdrehungsgeschwindigkeit und die höhere Temperatur zwischen den Wendekreisen bedingt werden.

Die Anzahl von Atomen, von einfachen oder zusammen-

\*) Ueber die Aufsammlung der Gase siehe ferner im letzten Theil die Art. *Wanne, Gasbehälter, Gastransporteur.*

gesetzten, welche bei einem gegebenen Volumen, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, in ungleichen Gasen enthalten ist, ist entweder gleich, oder ist in dem einen ein Multiplum oder Submultiplum mit einer ganzen Zahl von der Anzahl in dem andern.

Beständige Gase von Grundstoffen: Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickgas, enthalten, wie man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, auf gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von Atomen. Ihre spezifische Wärme ist ebenfalls gleich. Mit eben so grosser Wahrscheinlichkeit nimmt man auch an, dass die coërcibelen Gase von Grundstoffen bei gleichem Volumen dieselbe Anzahl von Atomen wie die beständigen enthalten. Dies gilt aber nicht von unbeständigen Gasen von Grundstoffen, wovon ich Beispiele beim Schwefel, Phosphor und Quecksilber anführen werde.

Wenn sich ein oder mehrere Volumina von einem dieser einfachen Gase mit einem Volumen von einem andern verbindet, und ein Gas von einem zusammengesetzten Körper entsteht, so kann man aus dem Volumen dieses letztern die relative Anzahl der darin enthaltenen zusammengesetzten Atome berechnen und sie mit der Anzahl von Atomen in den einfachen Gasen bei gleichem Volumen vergleichen. Verbindet sich z. B. 1 Volumen eines einfachen Gases mit 1 Volumen eines andern und es machen diese 2 Volumina nach der Vereinigung nur 1 Volumen aus, so ist in diesem die Anzahl von zusammengesetzten Atomen gleich der Anzahl von einfachen Atome in jedem der einfachen Gase, denn aus zwei einfachen Atomen ist ein zusammengesetztes entstanden, gleich wie aus 2 Volumina der einfachen Gase nur 1 Volumen von dem zusammengesetzten entstanden ist. Dasselbe ist der Fall, wenn 2 Volumina des einen sich mit 1 Volumen des andern verbinden und sich bei der Vereinigung zu 1 Volumen zusammenziehen; haben sich aber, wie es gewöhnlich geschieht, die 3 Volumina bei der Vereinigung so zusammengezogen, dass 2 Volumina entstanden sind, so sind in dem neuen Gas nur halb so viel zusammengesetzte Atome enthalten, als einfache Atome in den Gasen der Grundstoffe; denn aus 3 einfachen Atomen ist 1 zusammengesetztes Atom entstanden, und da das Volumen verdoppelt ist, so muss die Anzahl von zusammengesetzten Atomen in jedem dieser Volumina auf die Hälfte reducirt sein

Wenn sich 1 Volumen eines einfachen Gases mit 1 Volumen eines andern verbindet und beide nach der Vereinigung wieder 2 Volumina bilden, so ist ebenfalls die Anzahl von zusammengesetzten Atomen in einem gegebenen Atom nur halb so groß, als die der einfachen Atome in den Gasen der Grundstoffe.

In sehr vielen zusammengesetzten Gasen organischer Verbindungen kommt am gewöhnlichsten der Fall vor, dass die Anzahl der zusammengesetzten Atome, welche hier gewöhnlich eine große Anzahl einfacher Atome enthalten, nur  $\frac{1}{4}$ , so groß ist als in einem gleichen Volumen eines einfachen Gases. Man findet dies daraus, dass wenn die Volum-Anzahl der darin enthaltenen einfachen Grundstoffe bekannt ist und ihre Gewichte addirt werden, die Summe das spezifische Gewicht ausdrücken würde, wenn alle diese Volumina sich zu einem einzigen Volumen des zusammengesetzten Gases verdichtet hätten, in welchem Fall die Anzahl von zusammengesetzten Atomen gleich wäre mit der Atomen-Anzahl der Grundstoffe in den einfachen Gasen. Allein die Erfahrung zeigt, dass das spezifische Gewicht des zusammengesetzten Gases nur  $\frac{1}{4}$  von dieser Summe ist, folglich haben sich die mit einander verbundenen einfachen Volumina zusammengezogen, nicht zu 1 Volumen, sondern zu 4 Volumina, von denen also ein jedes nur  $\frac{1}{4}$  von der ganzen Anzahl der zusammengesetzten Atome enthält.

Aus dem nun Angeführten folgt also, dass die Anzahl von Atomen in einem gegebenen Volumen, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, in einfachen und zusammengesetzten Gasen nicht in unbestimmten Verhältnissen variirt, sondern nach bestimmten Multipeln mit einfachen Zahlen, denen vermuthlich bestimmte multiple Verhältnisse von latenter Wärme entsprechen.

Hierbei entsteht nun eine wichtige Frage, die gewiss niemals mit Zuverlässigkeit zu entscheiden sein wird, nämlich: Die kleinsten Theilchen, welche in den Gasen der Grundstoffe, durch den Einfluss der latenten Wärme, einander abstofsen, sind sie Atome oder Gruppen von Atomen? Da die repulsive Kraft der Wärme in wirklicher Opposition mit der Zusammenhängskraft ist, welche in den Gasen ganz vernichtet ist, und die Bildung von Atomgruppen oder Molekulan auf der Zusam-

menhangskraft beruht, so scheint man am consequentesten schliessen zu können, dass aller Verband, welcher von dieser Kraft herrührt und nicht auf der Vereinigungskraft beruht, aufgehoben und die Atome also in gegenseitige Repulsion gesetzt seien.

Diejenigen, welche der Vorstellung von Gruppen von Atomen den Vorzug geben, finden eine sehr leichte Erklärung darin, dass bei Verbindungen sich die Atome aus den Molekulen des einen Grundstoffs gegen Atome aus denen des andern auswechseln, so dass in der gasförmigen Verbindung, die daraus entspringt, die Anzahl von Molekulen in einem gegebenen Volumen unverändert bleibt. Dumas hat auf eine solche Theilung einen so grossen Werth gelegt, dass er sogar vorschlug anzunehmen, die Atome selbst theilten sich, wenn sie Verbindungen eingehen. Aber eine solche Annahme, die einen Widerspruch gegen die Prämissen der Theorie enthält, worauf sie sich stützen würde, kann gänzlich umgangen werden durch die Annahme von Atomgruppen. Obgleich indessen eine solche Annahme die Erklärung vereinfacht, wenn die Verbindungen zu einer gleichen Atomen-Anzahl von jedem Element vor sich gehen, so führt sie doch zu sehr unregelmässigen Verhältnissen, wenn andere relative Atomzahlen stattfinden und aus einer Gruppe mehr ausgewechselt werden sollte, als wieder ersetzt werden kann; z. B. wenn sich 1 Atom von einem Element mit 2 oder mit 3 At. von dem andern, oder 2 von dem einen mit 3 oder 5 von dem andern verbindet. Die Annahme von Atomgruppen möchte also weniger für sich haben, als die Annahme von einzelnen Atomen.

*Künstliche Kälte.* Es lässt sich auf mehrfache Weise ausführen, dass Wärme plötzlich latent wird, dadurch dass man einen festen Körper durch chemische Vereinigung rasch in die tropfbarflüssige Form übergehen lässt, oder dadurch, dass man die Verwandlung eines sehr flüchtigen Körpers in Gasform ohne Hilfe von äusserer Erwärmung beschleunigt. Die Wärme, die dann latent wird, wird von der freien Wärme der umgebenden Körper genommen, deren Temperatur dadurch bedeutend sinkt.

Beispiele der erstern Art sind folgende:

Wenn man 1 Theil concentrirte Schwefelsäure zuerst mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts Wasser vermischt, wobei sie sich, in Folge



der chemischen Vereinigung mit dem Wasser, erwärmt, hierauf bis zu 0° abkühlt, indem man das Gefäß in mit Eis gemengtes Wasser stellt, und die Säure dann mit ihrem 3fachen Gewicht Schnee vermischt, so schmilzt dieser augenblicklich und die Temperatur des Gemenges sinkt bis auf — 32 bis 33°. — Ferner wenn 5 Theile sehr fein gepulverten Salmiaks mit 5 Theilen ebenfalls feingeriebenen Salpeters gemengt und mit 16 Theilen frisch gepumpten Brunnenwassers (von ungefähr + 10° Wärme), oder wenn ein feingeriebenes Gemenge von 10 Th. Salpeter, 32 Th. Salmiak und 57 Th. Chlorkalium mit seinem 4fachen Gewichte + 10° warmen Wassers übergossen werden, so kühlt sich während der Auflösung der Salze die Mischung bis zu — 12° ab, und das Glas wird auswendig mit einer Eisrinde bedeckt, indem sich die Feuchtigkeit der Luft darauf niederschlägt und sich in Eis verwandelt. Je feiner die Salze gepulvert sind, je besser die Masse gemengt ist, und je schneller die Auflösung geschieht, um so stärkere Kälte entsteht. In den Ländern, wo es schwer hält, hinreichend frisches Wasser zum Trinken zu erhalten, bedient man sich dieser Frostmischung, um die Wasserflaschen kalt zu erhalten. — Nachher kann das Salz wieder ausgetrocknet und wiederum angewendet werden. — Will man noch höhere Grade von Kälte erhalten, so löst man 9 Theile feingeriebenes krystallisiertes phosphorsaures Natron in 4 Th. Scheidewasser auf, wodurch man die Temperatur der Mischung von + 10° bis zu — 24° senken kann.

Die beste Art, eine künstliche Kälte hervorzubringen, besteht darin, dass man Chlorcalcium (salzsauren Kalk, wovon weiter unten) so lange erhitzt, bis es in eine trockene, weisse, aufgeschwollene, poröse Masse verwandelt ist, es dann ganz fein pulvert und durch ein Flortuch siebt, in welchem Zustande es sein durch die Hitze ausgetriebenes Krystallwasser wieder rasch aufnimmt, und dann das Pulver mit  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{3}$  oder höchstens gleichen Theilen Schnee mengt. Je kälter der Schnee ist, desto größer ist die Kälte, die man dadurch hervorbringt. Hat man das Salz nicht vorher geseiht, so entsteht anfangs ein wenig Wärme, weil dann das geschmolzene Salz erst sein Krystallwasser wieder aufnimmt, wodurch Wärme entwickelt und die erkältende Kraft des Gemenges vermindert wird. Am besten macht man dieses Gemenge in einem hölzernen Ge-

fäße, welches wieder in ein anderes gestellt und darin mit einem Gemenge von Schnee und Kochsalz umgeben wird. In das innere Gefäß siebt man nun das Kalksalz und den Schnee in abwechselnden dünnen Lagen übereinander und um den Körper herum, welcher erkältet werden soll. Auf diese Weise hat man Quecksilber zum Erstarren und Krystallisiren gebracht, flüssiges Ammoniak und Aether in Krystallen erhalten u. s. w. Man muss jedoch diese Versuche in möglichst kalten Wintern und mit wenigstens 2 bis 3 Pfund Kalksalz anstellen; am besten gelingen sie mit 10 bis 15 Pfund, und man hat in einem solchen Gemenge schon bis gegen 60 Pfund Quecksilber zum Festwerden gebracht. — Hat man nur kleine Quantitäten, so thut man am besten, erst nur ein Gemenge mit 1 Pfund Kalksalz zu machen, und, wenn die erkältende Kraft desselben zu Ende geht, ein neues Gemenge zu bereiten, und den erkälten Körper in dieses hineinzusetzen. Es schlägt selten fehl, dass das Quecksilber nicht schon im zweiten Gemenge schnell erstarren sollte.

Beispiele der zweiten Art, nämlich durch rasche Gasbildung, sind folgende: Wenn man z. B. Aether auf eine Thermometerkugel tröpfelt, so fängt das Quecksilber schnell an zu sinken, und wenn man das Thermometer an einem Faden schwingt, oder es anbläst, so kann das Quecksilber bis 0° fallen, weil die Verdunstung durch den steten Luftwechsel vermehrt wird.

Leslie hat ein Verfahren erfunden, durch Verdunstung im leeren Raume sehr schnell eine heftige Kälte hervorzubringen. Man stellt unter die Glocke der Luftpumpe eine weite und flache Schale mit concentrirter Schwefelsäure, und einige Zoll über derselben eine kleine Glasschale mit 2 bis 3 Loth Wasser. Nun pumpt man die Luft aus der Glocke so weit aus, bis das Quecksilber in der Probe nur noch  $\frac{1}{2}$  Zoll hoch steht. Bei dieser Luftverdünnung steigt das Wasser in Gasgestalt auf, und die Glocke enthält nun statt der Luft Wassergas. Die concentrirte Schwefelsäure hat indessen eine so große Verwandtschaft zum Wasser, dass sie das Gas sogleich wieder zu flüssigem Wasser verdichtet, und dasselbe eben so schnell, als das Gas erzeugt wird, einsaugt und die Glocke vom Wassergas frei erhält. Hierdurch wird nun die Verdunstung des Wassers bis zu einem solchen Grade erhöht, dass das im Ge-

fäße übrig bleibende seiner ganzen Masse nach zu Eis erstarrt. Die Ursache davon ist, dass das in Gasgestalt aufsteigende Wasser Wärme bindet und diese von der im Wasser befindlichen freien Wärme aufnimmt, und weil dies mit einer solchen Schnelligkeit vor sich geht, dass dieser Abgang durch die strahlende Wärme der Umgebungen nicht wieder ersetzt werden kann, so sinkt die Temperatur unter  $0^{\circ}$ , und das Wasser erstarrt. Ist die Luftpumpe nicht gut, so gelingt der Versuch nicht; sonst aber friert das Wasser in vier Minuten nach dem Auspumpen der Luft, wenn anders die verdunstende Oberfläche groß genug ist. Das Wasser wird bei diesem Versuche stets bis  $-5^{\circ}$  abgekühlt, ehe es friert, erstarrt aber dann auch meistens in einem Augenblicke. Die dabei gebrauchte Schwefelsäure wird durch das verdichtete Wasser verdünnt und erwärmt, so dass die Wärme gleichsam vom Wasser zur Säure übergeht. Wenn man nach Beendigung des Versuches das Wasser durch Kochen wieder aus der Säure vertreibt, so kann diese zu demselben Zwecke wieder angewandt werden. Leslie hat späterhin gefunden, dass verschiedene stark getrocknete und pulverförmige Körper, z. B. Erde, Mehl u. a., die Stelle der Schwefelsäure vertreten können, und versichert, dass stark getrocknetes Hafermehl die Schwefelsäure an Schnelligkeit der Wirkung beinahe noch übertriffe. Man bedient sich einer ähnlichen Verdunstungsweise bei den Auflösungen organischer Stoffe, und überhaupt bei Behandlung solcher Körper, welche durch Einwirkung von Wärme oder Luft zersetzt werden.

Eine andere Vorrichtung zur Hervorbringung von Kälte nach gleichen Grundsätzen hat Wollaston erfunden, und Kryophorus (Eisträger) genannt. Er besteht aus einer Glasröhre, an deren beiden Enden Kugeln angeblasen sind, von denen die eine halb mit Wasser angefüllt ist; durch Kochen des Wassers ist aus diesem Apparat alle Luft ausgetrieben, ehe die andere Kugel zugeschmolzen wird. Man setzt die leere Kugel in ein Gefäß, z. B. in ein Trinkglas, und umgibt sie mit gestossenem Eis oder Schnee, der mit feingeriebenem Kochsalze oder Salmiak wohl gemengt ist. Der leere Theil des Apparates enthält nun zwar keine Luft, ist aber fortwährend mit einem Theile Wassergas angefüllt, das sich an der innern Seite des Glases als Eis anlegt, wenn die Kugel

im Salzgemenge bedeutend unter dem Gefrierpunkte abgekühlt wird. Dadurch entsteht ein luftleerer Raum, und das Wasser verdunstet in der nicht abgekühlten Kugel, um das verdichtete Gas wieder zu ersetzen; weil sich aber das Verdunstete in der abgekühlten Kugel eben so schnell wieder verdichtet, als es erzeugt wird, so wird das Wasser in der Kugel durch Verdunstung bis zu einem solchen Grade erkältet, dass es in 4 bis 8 Minuten zu einem Eisklumpen erstarrt. Die Röhre zwischen beiden Kugeln kann sehr lang sein, ohne dass das Gefrieren dadurch erschwert wird; allein die geringste Menge Luft im Apparate verhindert jede Wirkung.

Das Verfahren, wodurch die niedrigste Temperatur, mit der wir auf dem Wege der Erfahrung bekannt geworden sind, hervorgebracht werden kann, besteht darin, dass man gleiche Theile reinen wasserfreien Aether von  $0^{\circ}$ , oder sonst einer darunter liegenden niedrigen Temperatur, und feste Kohlensäure mit einander vermischt, welche dann beide zusammen so rasch Gasform annehmen, dass die Temperatur, nach Pouillet's Versuchen, bis auf  $-96^{\circ}$  bis  $98^{\circ}$  sinkt.

*Einfluss der Wärme auf die Vereinigungskraft.* Ich erwähnte, dass das Vereinigungsstreben gewisser Grundstoffe bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft gleichsam schlummere, dass es aber von der Wärme geweckt und mit dem Steigen der Temperatur gesteigert werde, während es bei anderen Stoffen, wenn es durch die Temperatur bis zu einem gewissen Maximum gelangt ist, in einer noch höhern rasch wieder abnimmt und gänzlich verschwindet. Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor, Brom und Jod werden augenblicklich zerstört und die Bestandtheile mit Explosion getrennt bei Temperaturen, die noch nicht bis zu  $+100^{\circ}$  gehen. Die Oxyde der edlen Metalle lassen den Sauerstoff fahren und hinterlassen das Metall reducirt bei einer Temperatur, die noch nicht bis zur Glühhitze geht. Andere Beispiele sollen später angeführt werden.

In zusammengesetzten Körpern organischen Ursprungs, welche in den Processen der lebenden Natur bei den gewöhnlichen Sommer-Temperaturen der Atmosphäre gebildet werden, ändert sich in höheren Temperaturen das gegenseitige Vereinigungsstreben auf eine solche Weise, dass daraus eine große Anzahl anderer Verbindungen entspringt, wie ich bei Beschrei-

lung der Producte der sogenannten trocknen Destillation in der organischen Chemie ausführlich angeben werde.

### Die Elektricität.

Wir wissen eben so wenig, was Elektricität ist, als was Licht und Wärme sind. Wir kennen sie nur durch ihre Wirkungen; aber die Spuren von Wirkungen von entgegengesetztem Streben, die sich an den beiden Enden des prismatischen Farbenbildes zeigen, entwickeln sich bei der Elektricität auf eine entschiedene Weise in den beiden elektrischen Zuständen, welche man mit den Namen *positive* und *negative Elektricität* bezeichnet hat.

Du Fay bemerkte zuerst, dass die durch Reiben von Glas erregte Elektricität Verschiedenheiten zeigt von der, die auf dieselbe Weise in Harz erregt wird, und Benjamin Franklin glückte es, die erste annehmbare theoretische Erklärung von den elektrischen Erscheinungen zu geben. Nach seiner Vorstellungsweise ist die Elektricität ein überall verbreitetes ätherisches Fluidum, unmerkbar für unsere Sinne, so lange es sich im Gleichgewicht befindet, d. h. so lange es überall gleich ausgebreitet ist, welches aber bemerkbar wird, wenn es sich bei einem Körper in größerer Menge als bei dem umgebenden angesammelt hat. Es offenbart sich dann durch sein Bestreben, das Gleichgewicht wieder anzunehmen. Wenn der einen Seite einer sogenannten elektrischen Ladungsfasche Elektricität zugeführt wird, so geht auf der entgegengesetzten Seite eben so viel Elektricität fort, und dadurch entsteht auf der einen Seite ein Ueberschuss und auf der andern ein Mangel, und da das Glas die Elektricität nicht durch sich hindurchlässt, weil es für dieselbe ein Nichtleiter ist, so sucht sie auf anderen Wegen ins Gleichgewicht zu kommen, und macht alsdann ein Leiter einen Weg von der einen Seite zur andern, so stürzt sich der Ueberschuss auf diesem Wege gewaltsam auf die Seite, wo der Mangel ist, füllt diesen aus und stellt so das Gleichgewicht her. Er nannte daher den einen Zustand, wo er den Ueberschuss vermuthete, *positiv elektrisch*, und den andern, wo er einen Mangel annahm, *negativ elektrisch*; er nahm an, dass Glas beim Reiben einen Ueberschuss von Elektricität erhalte, Harz aber beim Reiben Elektricität verliere. Hieraus sind die noch jetzt in der Wissenschaft bei-

behaltenen Benennungen positive und negative Elektricität mit ihren Zeichen + E und — E entstanden.

Franklin's Ansicht wurde von seinen Zeitgenossen mit dem größten Beifall aufgenommen und hat noch jetzt ihre Anhänger, besonders unter ausgezeichneten englischen Naturforschern.

Allein nicht lange nach ihrer Erscheinung machte Robert Symmer auf mehrere Umstände aufmerksam, von denen diese Theorie keine genügende Erklärung giebt. Körper, welche freie positive Elektricität haben, stoßen einander ab, ziehen aber solche an, welche keine Elektricität oder negative Elektricität haben, was nach Franklin's Theorie leicht zu verstehen ist. Aber Symmer zeigte, dass dasselbe ganz eben so bei Körpern stattfindet, welche freie negative Elektricität haben. Sie stoßen einander eben so ab, und ziehen Körper an, welche keine oder welche positive Elektricität haben. Wenn auch ihre anziehende Kraft sich nach Franklin's Lehre verstehen lässt, so war dies mit der abstoßenden nicht der Fall, da man nicht annehmen kann, dass sich diese Kraft durch Abwesenheit dessen, was sie bewirken müsste, äußern kann. Symmer stellte auf den Grund hiervon die Ansicht auf, dass es zwei elektrische Fluida gebe, welche ihre eigenen Theile repelliren, sich aber wechselseitig anziehen, sich dabei vereinigen und einen Zustand des Gleichgewichts hervorbringen, in welchem sie ein überall verbreitetes, unseren Sinnen nicht wahrnehmbares Fluidum bilden. Wenn Elektricität durch Reiben entsteht, so wird in diesem Fluidum dadurch das Gleichgewicht aufgehoben, dass der reibende Körper die eine Elektricität aufnimmt und der geriebene die andere. Bei dem elektrischen Schlag stellt sich das Gleichgewicht wieder her und die entgegengesetzten Elektricitäten gehen dabei in entgegengesetzter Richtung, bis sie sich auf ihrem Wege einander vollkommen neutralisirt haben. Auf den Grund hiervon erklärte er die Benennungen positive und negative Elektricität als auf eine unrichtige Vorstellung gegründet, ohne dass er jedoch einen Vorschlag zu ihrer Aenderung machte.

Symmer's Ansicht gewann anfangs nur getheilten Beifall. Für sie sprach allerdings die Repulsionskraft der negativen Elektricität; dagegen aber schien das Ladungs-Phänomen oder der elektrische Strom nach Franklin's Theorie, nach

welcher die Elektrizität nur in einer Richtung geht, auf eine befriedigendere Weise erklärbar zu sein, als nach der von Symmer, nach welcher zwei Ströme in entgegengesetzter Richtung gehen sollen. Aber auch diese Schwierigkeit suchte Symmer wegzuräumen. Er zeigte, dass wenn ein elektrischer Schlag durch eine dicke Pappe oder durch eine Lage von Kartenblättern geht und sie durchlöchert, der Rand um das Loch in der Pappe oder an den Löchern der einzelnen Kartenblätter auf jeder Seite aufgebogen ist, was, um mich seiner eigenen Worte zu bedienen, aussieht, als hätte man durch dasselbe Loch zwei Drähte in entgegengesetzter Richtung gezogen.

Später kamen mannigfache Umstände hinzu, die sich nach Franklin's Ansicht nicht eben so leicht und ungezwungen erklären lassen, wie nach Symmer's Ansicht, wie z. B. die verschiedenen Figuren, die entstehen, wenn man mit nicht leitenden pulverförmigen Körpern die Oberfläche von elektrischen Leitern bestreut, wobei schon die Form der Figuren hinreicht, um daraus zu erkennen, welche der Elektrizitäten es ist; ferner ihr ungleiches, im Dunkeln leuchtendes Ausströmen von Spitzen; der Umstand, dass es Körper giebt, die in bestimmten Fällen die eine Elektrizität ableiten und die andere isoliren (die sogenannten unipolaren Leiter), u. s. w. Zuletzt gaben die hydroelektrischen Erscheinungen oder der sogenannte Galvanismus der Symmer'schen Ansicht das Uebergewicht, so dass sie jetzt allgemein angenommen und befolgt wird.

Wir stellen uns also vor, dass ein unbekanntes Etwas, nennen wir es Elektricum, Aether oder sonst wie, überall in der Natur verbreitet sei, alle Körper ohne den geringsten Widerstand durchdringe und für unsere Sinne ganz unwahrnehmbar sei; dass dasselbe unter dem Einfluss mehrfacher Umstände sich in positive und negative Elektrizität theile, welche, so lange sie getrennt sind, für unsere Sinne wahrnehmbar werden durch ihr Streben wieder ins Gleichgewicht zu kommen, d. h. sich wieder zu verbinden und den neutralen Zustand hervorzubringen; dass sich dieselben von einem Körper auf einen andern übertragen lassen und sich dabei durch ungleiche Körper ungleich leicht fortpflanzen, durch die Metalle augenblicklich, die wir daher *elektrische Leiter* nennen, weniger rasch durch verschiedene andere Körper, z. B. Wasser,

Steine etc., die daher *Halbleiter* heißen, und fast gar nicht durch andere, z. B. Glas, Harz, Seide u. a., die man *Nichtleiter* nennt; dass + E die — E anzieht, aber + E abstößt; dass — E die + E anzieht und — E abstößt, und dass sie, wenn sie sich in Bewegung setzen, um das Gleichgewicht zu suchen, in entgegengesetzter Richtung gehen, so dass sie sich unterwegs in das für uns un wahrnehmbare Etwas verwandeln, welches wir mit 0 E bezeichnen wollen.

Man hat bei ihnen darin einige Aehnlichkeit mit Materien finden wollen, dass man nach ihrem raschen und gewaltsamen Durchgang durch Nichtleiter nachher einen offen stehenden Weg findet, den sie sich gebrochen haben, gleich als ob eine Materie, die Raum erforderte, sich eine Oeffnung gemacht hätte. Der elektrische Schlag geht nämlich durch dünnes Glas, Kartenblätter u. s. w., und schlägt dabei ein Loch hindurch, dessen Größe nach der Stärke des Schlages variirt. Wir wissen indessen noch zu wenig, was hierbei vor sich geht, um einsehen zu können, in wie weit dies für die Materialität der Elektricität beweisend ist oder nicht, zumal da ihr Durchgang durch die dichtesten Metalle gerade das Gegentheil zu beweisen scheint, und da wir noch nie durch Erfahrung finden konnten, dass der elektrische Zustand das Gewicht eines Körpers vermehrt. Andere hielten es für wahrscheinlicher, dass die Elektricität eine Eigenschaft der Materie sei; dagegen aber streitet ihre Uebertragbarkeit von einem Körper auf einen andern, und vor Allem ihre Eigenschaft, gleich der Wärme und dem Licht, durch den leeren Raum zu gehen.

Nach dieser Darstellung unserer unsicheren Begriffe von dem Wesen der Elektricität komme ich nun zu denjenigen ihrer Eigenschaften, von denen die Chemie Anwendung macht, entweder als Grund für theoretische Erklärungen oder zur Hervorrufung von chemischen Wirkungen. Wir haben hier hauptsächlich zwei zu betrachten: die elektrische Polarität und den elektrischen Strom.

*Die elektrische Polarität.* Die Worte Pol und Polarität sind entlehnt von dem Verhältniss unsers Erdballs, sich um zwei entgegengesetzte Punkte, seine sogenannten Pole, zu drehen. Das Wort kommt von dem Griechischen  $\pi\epsilon\lambda\omega$ , ich wende. Sowohl der Grund des Wortes, als die Polarität, wovon es auf die Elektricität und den Magnetismus übertragen ist, hat



nichts Gleiches gemein mit der Eigenschaft dieser letztern, für die es angewendet wird. Ich bemerke dies, um gleich von vorn herein jede Idee an Analogie zwischen elektrischen Polen und den Bewegungspolen der Erde zu entfernen.

Die Leser, welche sich aus der Physik Kenntniß von der magnetischen Polarität verschafft haben, besitzen hierdurch auch einen Begriff von der elektrischen Polarität, da beide in der Hauptsache denselben Gesetzen folgen.

Diese Polarität besteht darin, dass die getrennten Dynamide sich bei einem Körper an zwei von einander entfernten Stellen ansammeln, die wir *Pole* nennen, und die große Flächen, Flecken oder Punkte sein können, je nach der ungleichen Form des Körpers und der ungleichen Richtung der Polarisation darin, ohne dass sie längs dieser Richtung, welche die beiden Stellen verbindet und die wir die *Polarisationsaxe* oder viel richtiger die *Polarisations-Richtung* nennen, sich ins Gleichgewicht zu setzen suchen, indem sie aber nach Außen wirken, wie freie Dynamide, und ins Gleichgewicht zu kommen suchen auf Wegen, die außerhalb dem polarischen Körper liegen. In der Richtung der Polarisationsaxe nimmt die polarische Kraft von den beiden Polen aus sehr rasch ab, und es befindet sich zwischen ihnen eine Ebene, welche wir *Indifferenzebene* nennen, wo die entgegengesetzten Dynamide scheinbar im Gleichgewicht sind.

Was diese fixirte Theilung der Dynamide in einem Körper bestimmt, während sie auf allen Wegen außerhalb demselben Gleichgewicht suchen, ist uns unbekannt. Dass das Bestehen der Polarität von der nichtleitenden Eigenschaft der Körper begünstigt werde, ist ganz deutlich; aber die Entstehung und das Dasein der Polarität sind nicht daran gebunden, denn wir werden weiter unten sehen, dass sowohl Leiter als Halbleiter in polarischem Zustand sein können; aber dieser hört dann in demselben Augenblick wie seine Ursache auf. Für den elektrischen Polaritäts-Zustand ist es, so viel man bis jetzt weiß, nothwendig, dass er in einer Materie aufträte. Wir haben kein Beispiel, dass er, wie die magnetische Polarität in der Axe einer schraubenförmigen Spirale, durch die ein elektrischer Strom geht, auch existiren kann, wenn der Raum leer ist.

Die Beständigkeit der elektrischen Polarität bei Nichtlei-

tern bewirkt, dass an ihnen dieser Zustand am besten studirt werden kann, wiewohl im Uebrigen ihre Polarität ausschliesslich ein Gegenstand der Physik ist.

Gewisse krystallisirte Körper haben die Eigenschaft, elektrisch-polarisch zu sein sowohl während des Erwärmens als während des Abkühlens, wobei sie jedoch im letztern Falle umgekehrte Polarität bekommen gegen die im erstern. So verhalten sich Krystalle von Weinsäure, von Turmalin, Topas und anderen Mineralien. Die Turmalinkrystalle hat man zu diesen Versuchen am meisten angewendet. Man erhitzt sie, jedoch nicht zu stark, wodurch diese Eigenschaft leicht für immer verloren gehen könnte, und beobachtet dann ihren polarischen Zustand während des Erkalten. Nimmt man einen ganzen Krystall, so findet man, dass die Enden seine Pole werden und dass die Polarisations-Richtung parallel mit der Axe des Krystalls ist. Das eine Ende hat  $+E$  und das andere  $-E$ ; in der Mitte zwischen den Polen ist der Krystall indifferent, und von dieser Stelle an nach den Enden zu zeigt sich freie Elektricität immer mehr, nimmt nahe an dem Ende rasch zu und wird in demselben am stärksten. Dies gilt für beide Polenden gleich. Zerbricht man den polarischen Krystall quer auf der Indifferenzebene, so sind die beiden neuen Enden polarisch, das der  $+Hälfte$  mit  $-E$ , und das der  $-Hälfte$  mit  $+E$ . Werden die Bruchflächen dicht an einander gelegt, so heben sie gegenseitig den elektrischen Zustand auf, und es entsteht dann hier wieder eine Indifferenzebeue. Dasselbe findet statt, überall wo ein polarischer Krystall abgebrochen wird: die neuen Bruchflächen werden entgegengesetzte Pole und ihre Polarität verschwindet, wenn sie dicht zusammengefügt werden. Diese Umstände zeigen, dass die Polarität nicht den Enden des Krystalls angehört, sondern in der Polarisations-Richtung jedem Theil des Krystalls angehören kann, und dass die Polarität des Ganzen die Summe der Polarität eines jeden kleinsten Theilchens ist, daher auch in einem entzwei gebrochenen polarischen Krystall, so lange die Theile zusammensitzen, die Polarität doppelt so intensiv ist als in den einzelnen Theilen nach der Trennung.

Die Polarisation eines solchen Krystalls beruht so absolut auf der Anordnung der Atome im Krystall, dass er sich in keiner andern Richtung als der der Polarisationsaxe polarisiren

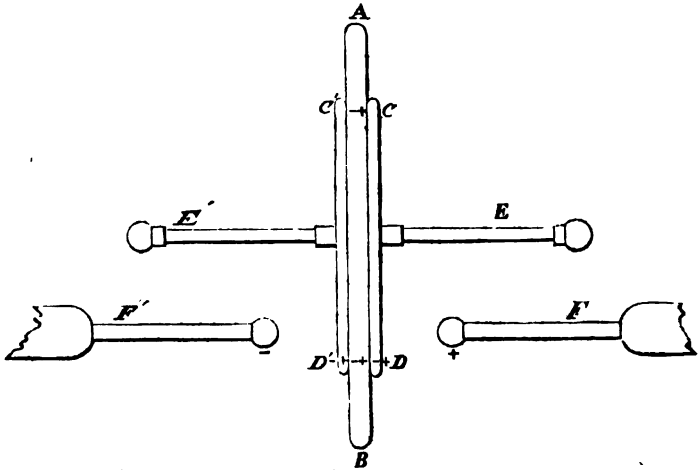
Esst. Wird von einem gröfsern, d. h. etwas breiten und dicken Turmalinkrystall eine dünne Scheibe rechtwinklig auf die Krystallisationsaxe abgeschnitten, so bleibt die Polarisations-Richtung, wenn diese Scheibe erhitzt wird, unverändert, und ihre breiten Seiten werden ihre Pole. Denkt man sich den Krystall in mehrere solcher Scheiben zertheilt, von denen jede für sich durch gleichzeitiges Erwärmen bis zu derselben Temperatur polarisch gemacht wird, und legt sie mit den entgegengesetzt polarischen Seiten zusammen, so wird die so gebildete Säule polarisch, und zwar mit einer viel stärkern Polarität in den Endebenen, als jede einzelne Scheibe für sich hatte, und in der Mitte ihrer Länge bekommt sie ebenfalls ihre Indifferenzebene. Die zusammengelegten entgegengesetzt polarischen Flächen haften nun mit einer gewissen Kraft an einander, deren Gröfse von der der Polarisation und von der mehr oder weniger vollständigen Berührung der Flächen unter einander abhängt. Dem zufolge kann man sich also vorstellen, dass ein in der Längen-Richtung polarisirter Körper aus unendlich dünnen, mit ungleichnamigen elektrischen Seiten zusammengelegten Scheiben entstehe, von denen jede einzelne als eine unendliche Anzahl kleiner polarischer Theilchen, die Seite an Seite mit gleichnamigen Polen nach derselben Richtung liegen, betrachtet werden kann.

Alle guten Nichtleiter der Elektrizität haben eine grofse Neigung unter dem Einfluss verschiedener Umstände, wie z. B. Reiben, Hinzuführung von Elektrizität u. a., elektrisch-polarisch zu werden, und gewöhnlich um so leichter und stärker, je kürzer die Entfernung zwischen den entgegengesetzt polarischen Stellen ist; woraus folgt, dass die beste Form zur Annahme von elektrischer Polarisation die dünner, aber breiter Scheiben ist, deren breite Seiten dann die entgegengesetzten Pole werden.

Um den Vorgang bei einer solchen Polarisation und die daraus entstehenden Erscheinungen zu erläutern, wollen wir eine Harzscheibe betrachten, die durch Mittheilung von freier Elektrizität elektrisch wird, was im Ganzen nichts Anders als die Theorie des Elektrophors, eines allgemein bekannten elektrischen Instruments, ist.

In nmstehender Fig. 2 (auf folgender Seite) stellt  $AB$  eine Scheibe von Harz vor, auf den Rand gesehen und auf irgend eine

Fig. 2.



Weise festgehalten, was in der Figur nicht angegeben ist.  $CD$  und  $C'D'$  sind Scheiben von Metall, von gleicher Form wie die Harzscheibe, aber kleiner und versehen mit nicht leitenden Handhaben von lackirtem Glas,  $E$  und  $E'$ . In gleicher Entfernung von den Metallscheiben stehen auf beiden Seiten die Messingkugeln  $F$  und  $F'$ , von denen  $F$  in Berührung mit einem positiv elektrischen Conductor einer Elektrisirmaschine, und  $F'$  in elektrisch leitender Verbindung mit dem Reibzeug der Maschine steht.

Wird diese langsam umgedreht, so springen elektrische Funken von  $F$  auf  $CD$ ; so oft ein Funke zwischen beiden übergeht, erscheint auch zwischen  $F'$  und  $C'D'$  einer. Dem Auge des Beobachters sieht es aus, als wäre die Harzscheibe ein Leiter, als ob jeder Funke quer hindurchgehe. Allein dem ist nicht so, sondern es ist —  $E$ , welche von  $F'$  zu  $C'D'$  geht, so dass sich eben so viel —  $E$  auf dieser Seite der Harzscheibe, als +  $E$  auf der entgegengesetzten ansammelt. Die Quantitäten von +  $E$  und —  $E$ , die durch die Reibung in der Maschine getrennt wurden, haben sich nun jede auf einer Seite der Harzscheibe concentrirt, die dadurch elektrisch polarisch geworden ist, und die unter günstigen Umständen, in ihrer Eigenschaft als Nichtleiter, mehrere Monate lang diese Polarität behalten kann. Die Metall-Belegungen haben bis jetzt keiner andern Zweck gehabt, als die Elektricität gleichförmig über die nichtleitende Fläche auszubreiten.

Aber auch diese sind nun in einen polarischen Zustand gekommen.  $CD$  hat  $-E$  längs der positiv elektrischen Fläche der Harzscheibe gelagert, und auf gleiche Weise hat  $C'D'$   $+E$  längs der  $-E$  der Harzscheibe, von einander gebunden, jedoch nicht so, dass sie zu  $0E$  vereinigt sind. Dadurch ist nun diese Vorrichtung polarisch.  $CD$  hat  $+E$  und  $C'D'$   $-E$ , die beide nach Gleichgewicht streben, und wird eine leitende Verbindung zwischen beiden hergestellt, so entsteht ein elektrischer Schlag, dadurch, dass sich die beiden Elektricitäten ins Gleichgewicht setzen und zu  $0E$  übergehen. Das Ganze zeigt nun vollkommnes elektrisches Gleichgewicht. Wird aber  $CD$  mittelst der Handhabe weggenommen und untersucht, so findet man es negativ elektrisch und eben so  $C'D'$  positiv elektrisch, und beide entledigen sich dieses elektrischen Zustandes mit einem Funken, wenn ihnen ein Körper genähert wird, der ihn abführen kann. Die Scheibe dagegen ist in demselben elektrischen Zustand wie zuvor. Werden nun die beiden, nicht mehr elektrischen Metallbelegungen wieder auf dieselbe Stelle der Scheibe wie zuvor aufgelegt, so erneuert sich ganz dasselbe; durch eine leitende Verbindung zwischen  $CD$  und  $C'D'$  entsteht wieder ein Schlag, es tritt wieder scheinbares Gleichgewicht ein, und werden die Belegungen von Neuem abgenommen, so sind sie wieder elektrisch. Dies lässt sich unaufhörlich mit gleichem Erfolg erneuern, wodurch Volta, der dieses Verhalten entdeckte, veranlasst wurde, das auf dieses Princip gegründete elektrische Instrument Elettroforo perpetuo (beständigen Elektricitätsführer) zu nennen.

Hierbei verdienen folgende Umstände unsere besondere Aufmerksamkeit, nämlich 1) dass die elektrische Polarität der Harzscheibe eine entsprechende in den Metallen hervorbringt, und 2) dass wenn die Elektricität der Pole entladen wird, die zurückbleibende entgegengesetzte Elektricität des Metalles die polarische Kraft in der Scheibe nicht zerstört, sondern damit nur eine scheinbare Neutralität giebt, und dass, wenn das Metall von der Scheibe entfernt wird, die Elektricität mitfolgt und sich der polarische Zustand des Harzkuchens von Neuem zeigt. Sind die Flächen des Harzkuchens und der Metallbelegung so vollkommen eben, dass sie in allen Punkten einander berühren, so üben die in beiden befindlichen entgegengesetzten Elektricitäten eine so starke Anziehung auf einander aus, dass

es grofse Kraft erfordert, die Metallbelegung von dem Kuchen zu trennen. Wir sind mit dem Wesen der Elektricität noch nicht so bekannt, dass wir uns von dem Unterschied der Art elektrischer Neutralität, die auf diese Weise zwischen der Elektricität an der Oberfläche des Kuchens und der entgegengesetzten im Metall entsteht, und der, welche bei Entladung der Pole durch einen Leiter entspringt, einen Begriff machen können; aber gewiss wäre die richtige Erklärung davon ein grofser Fortschritt zur nähern Kenntniss der Natur der Elektricität.

Aus dem nun Angeführten folgt: 1) dass isolirte Leiter polarisirt werden können, und 2) dass der polarische Zustand bei ihnen sich dann in allen anderen Richtungen als in der Polarisations-Richtung durch ihre eigene Masse ins Gleichgewicht setzen lässt. Wir wollen nun diese Schlüsse auf elektrische Erscheinungen anderer Art anwenden.

*Contact-Elektricität.* Volta entdeckte, dass zwei ungleiche Metalle durch gegenseitige Berührung elektrisch werden und dann, wenn sie isolirt getrennt werden, freie Elektricität enthalten, das eine  $+E$  und das andere  $-E$ , was dagegen nicht stattfindet, wenn die Stücke, welche in Berührung kommen, von demselben Metall sind. Volta führte diesen Versuch auf die Art aus, dass er zwei runde, eben und glatt geschliffene, am besten polirte Scheiben von ungleichen Metallen nahm und jedes mit einer Handhabe von einem Nichtleiter versah, ungefähr wie die Metallscheiben in der obigen Figur. Die eine Scheibe war Zink und die andere irgend ein anderes Metall: Eisen, Zinn, Blei, Kupfer, Silber oder Gold. Er drückte ihre eben geschliffenen Seiten stark, jedoch ohne Reibung, an einander, und wenn sie mittelst der isolirten Handhaben getrennt wurden, so zeigte das Zink an einem empfindlichen Elektroskop freie  $+E$  und das andere Metall entsprechende freie  $-E$  an. Das Zink wurde mit allen Metallen positiv; aber von den übrigen der genannten Metalle wurde in der Ordnung, wie sie hier auf einander folgen, das vorhergehende positiv mit den darauf folgenden. Die hierbei frei gewordene Elektricität war ungleich stark, und in der angegebenen Ordnung um so stärker, je näher das gegen das Zink angewandte Metall dem Golde steht, welches die stärkste gab. Dies zeigte, dass die Entwicklung der Contact-Elektricität mit

den chemischen Eigenschaften dieser Metalle im Zusammenhang steht; sie sind hier aufgeführt in der Ordnung in der ihr Vereinigungsstreben zum Sauerstoff schwächer wird. Es zeigt sich also, dass, je mehr sie in ihrem Vereinigungsstreben von einander verschieden sind, um so gröfsere Quantität Elektricität durch die Berührung frei wird; und dass das Metall, welches zum Sauerstoff das gröfste Vereinigungsstreben zeigt, stets  $+E$  annimmt, und an das andere, bei dem es schwächer ist,  $-E$  abgibt. So wird z. B. Kupfer negativ mit Zink, aber positiv mit Gold.

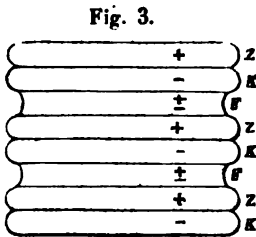
Auf diese Entdeckung wurde Volta geleitet durch seine Forschungen über die Ursache der sogenannten galvanischen Erscheinungen, die darin bestanden, dass bei einem kürzlich getödteten und präparirten Frosch Zuckungen entstehen, wenn man das Rückenmark mit einem, und einen Körpertheil mit einem andern Metall berührt, und dann beide Metalle unter einander in Berührung setzt. Dass das Phänomen elektrischer Natur sei, konnte man schon daraus vermuthen, dass Zuckungen auch entstehen, wenn der Frosch mit nur einem Metall berührt wird, aber in einiger Entfernung davon aus einer Elektricitätsmaschine Funken gezogen werden, auch ohne unmittelbare Gemeinschaft mit dem Frosch und dem denselben berührenden Metalle, wenn dieses nur in leitender Verbindung mit der Erde steht. Aber woher die Elektricität bei den Zuckungen komme, welche durch die oben beschriebene Anwendung zweier ungleicher Metalle entsteht, darüber wusste man nichts, bis es Volta glückte, die Ursache aufzufinden, was ihn nachher auf Entdeckungen von noch gröfserer Wichtigkeit führte.

Gewiss mag es wenige oder keine Versuche geben, welche so unzählige Male wiederholt und bestätigt worden sind, als diese sogenannten Grundversuche von Volta, und dennoch sind keine in der Erklärung so hartnäckig und eifrig bestritten worden, wie diese, und noch giebt es viele achtungswürdige Naturforscher, welche auf das Bestimmteste die Wirklichkeit der Contact-Elektricität leugnen. Indessen sind diese Zweifel und die daraus erfolgten schärferen Prüfungen für die Wissenschaft von grossem Nutzen gewesen. Denn dieses Factum, welches auf den ersten Blick von so geringer Wichtigkeit zu sein scheint, macht doch den Schlüssel zu dem gegenwärtigen theoretischen Lehrgebäude der Chemie aus.

Indem Volta die aus diesem Factum hervorgehenden Verhältnisse verfolgte, wurde er auf die Entdeckung der *elektrischen* (oder *Volta'schen*) *Säule* geführt, wobei er indessen nur die physikalisch-elektrischen Erscheinungen zum Hauptgegenstand seiner Untersuchungen machte; durch deren Studium aber, sowohl von Seiten Volta's als vieler anderer Naturforscher, sich höchst merkwürdige elektrisch-chemische Phänomene herausstellten, welche nachher unter der allgemeinen Benennung der *hydroelektrischen Phänomene* begriffen worden sind.

Die *elektrische Säule* besteht, in ihrer einfachsten Form, aus auf einander gelegten Scheiben von Zink und Kupfer, abwechselnd mit dünnen Lagen einer Flüssigkeit, welche in den Schriften über die elektrische Säule der *feuchte Leiter* genannt zu werden pflegt. Die Metalle dagegen haben den Namen: *Elektromotore* der Säule erhalten. Jene Flüssigkeit kann entweder nur Wasser sein, welches jedoch weniger dienlich dazu ist, oder eine Auflösung eines Alkalis, einer Säure oder eines Salzes in Wasser. Ein je besserer Elektricitätsleiter das Wasser durch den darin gelösten Körper wird, um so anwendbarer wird die Auflösung als feuchter Leiter in der Säule.

Die beistehende Fig. 3. zeigt, in welcher Ordnung die Elemente für die Wirksamkeit der Säule liegen. Z ist eine Scheibe von Zink, K eine Scheibe von Kupfer, und F ist eine etwas kleinere, aber gleichförmige Scheibe von dünner Pappe oder von Tuch, durchtränkt mit dem feuchten Leiter. Diese drei Scheiben werden zusammen ein Paar in der Säule genannt. Je mehr man davon zusammenlegt, um so stärker werden die in der Säule entstehenden elektrischen Erscheinungen, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen in Bezug auf die Anzahl der Paare.



Hat man 50 bis 100 solcher Paare so zusammengelegt, dass die Metalle überall nach derselben Seite gewendet liegen, und der feuchte Leiter des äußersten Paares wird, wie die Figur zeigt, mit den Elektromotoren belegt, so dass die Säule an beiden Enden mit Metallen endigt, ist ferner die Luft trocken und die Säule gut isolirt, so ist sie nun polarisch, das



Zinkende mit dem  $+$  Pol und das Kupferende mit dem  $-$  Pol, indem sich die freien Elektricitäten am stärksten an den beiden Enden äufsern und von da an gegen die Mitte zu abnehmen, wo eine Indifferenzebene ist. Trennt man sie in der Mitte, indem man zwei Metalle trennt, so sind die Hälften polarisch, aber mit einer schwächern Polarität; und wie man sie zertheilen mag, jeder Theil wird polarisch, aber um so schwächer, je kleiner er ist. Hier findet also, hinsichtlich des polarischen Zustandes, ganz dasselbe statt, wie bei dem Turmalin.

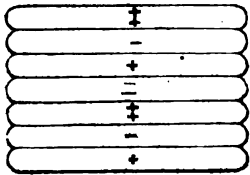
Aus dem oben Angeführten haben wir erfahren, dass durch die Berührung des Zinks mit dem Kupfer ein polarischer Zustand zwischen beiden entsteht; das Zink bekommt  $+$  E, das Kupfer  $-$  E, welche Vertheilung sich natürlicher Weise nicht auf demselben Wege ins Gleichgewicht setzen kann, auf dem sie entstanden ist. Der zwischen den beiden ungleichen Metallen liegende feuchte Leiter wird durch den polarischen Zustand derselben ebenfalls polarisch,  $-$  E lagert sich in der Flüssigkeit längs der positiven Zinkseite, und  $+$  E längs der negativen Kupferseite, und so lange die Elektricität der Pole keine Gelegenheit hat, sich durch einen leitenden Körper, der eine Verbindung zwischen ihnen bildet, ins Gleichgewicht zu setzen, erhält sich die Säule in diesem polarischen Zustand. Werden aber die Pole mit einem Leiter verbunden, so hört er auf und es tritt scheinbar Gleichgewicht ein in der ganzen Länge der Säule.

Aber durch die Eigenschaft der polarischen Körper, Leiter zu sein, treten hier Phänomene ein, welche bei polarisirten Nichtleitern nicht stattfinden können. Ein elektrischer Strom geht unaufhörlich durch den Leiter zwischen den beiden Polen der Säule,  $+$  E in der Flüssigkeit sättigt  $-$  E im Kupfer, und auf der entgegengesetzten Seite sättigt  $-$  E der Flüssigkeit  $+$  E des Zinks. Da sich aber in der Berührungsfläche der Metalle die Polarität augenblicklich wieder herstellt, so verwandelt diese sich in einen unaufhörlichen Fluss von Elektricitäten.  $-$  E geht beständig vom Zink zum Kupfer und  $+$  E von diesem zum Zink, indem sie sich in der Berührung der Flüssigkeit mit den Metallen zu 0 E sättigen, dadurch dass  $+$  E von der Zinkseite der Flüssigkeit nach der Kupferseite geht und  $-$  E von dieser zu der Zinkseite. Dieser wechselseitige

Austausch fährt so lange fort, als die freien Elektricitäten der Polenden entladen werden. Wird die Leitung unterbrochen, so hört dieser Austausch in der Säule auf und sie wird wieder stillstehend polarisch, bis Ableitung eintritt.

Bei flüchtiger Betrachtung könnte es scheinen, als brauchte man hierzu nur die Elektromotoren auf einander zu bauen. Allein wie die beistehende Fig. 4. zeigt, findet hierbei der Um-

Fig. 4.

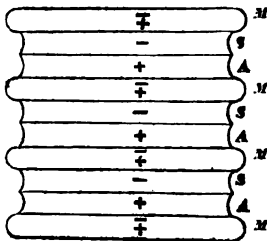


stand statt, dass auf beiden Seiten das Zink vom Kupfer, und das Kupfer vom Zink berührt wird, wodurch auf beiden Seiten dieselben Arten Elektricität entwickelt werden und einander abstoßen, die Polarität verschwindet und die ganze Säule nicht mehr freie Elek-

tricitäten entwickelt, als ein einziges Paar der Elektromotoren. Es war der Versuch, diese gleiche Wirkung auf beiden Seiten eines jeden Metalls zu vernichten, der Volta veranlasste, einen feuchten Lappen zwischen jedes Paar der Elektromotore zu legen.

Es sind aber nicht blofs die Metalle, welche durch Berührung mit anderen Metallen elektrischen Zustand annehmen; diese Eigenschaft ist allgemein und gehört allen Körpern an, sie mögen fest oder flüssig, d. h. geschmolzen oder aufgelöst sein; diese Contact-Elektricität ist meistens von so geringer Intensität, dass sie sich nur schwierig durch directe Versuche an elektroskopischen Instrumenten nachweisen lässt; aber sie verrieth sich sehr deutlich durch die Wirkungen von verstärkter Contact-Elektricität, welche damit in einer mehrpaarigen elektrischen Säule hervorgebracht werden können. Man kann auf diese Weise elektrische Säulen aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten construiren, wenn nur das Metall Contact-Elektricität

Fig. 5.

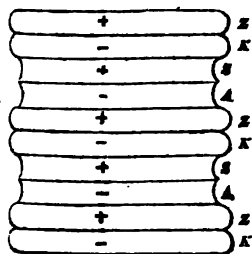


mit der einen erregt, oder noch besser, wenn es damit entgegengesetzte Elektricitäten erregt. In der beistehenden Fig. 5. ist *M* eine Metallscheibe, *S* eine mit einer verdünnten Säure durchtränkte Tuchscheibe, und *A* eine ähnliche Tuchscheibe getränkt mit einer Lösung eines Alkalis, z. B. Ammonial oder Kali. Dabei wird die Seite de

Metalle, welche von dem Alkali berührt wird, negativ und das Alkali positiv, während die mit der Säure in Berührung stehende Seite positiv wird und die Säure negativ elektrisch. Da die Auflösungen der Säure und des Alkalis eine Continuität von Flüssigkeit bilden, so hat man einen feuchten Leiter, der auf seinen beiden Seiten durch die Berührung mit dem Metall ungleiche Electricität bekommt, wodurch die Säule polarisch wird. Diese Säule giebt bei Entladung der Pole denselben fortwährenden elektrischen Strom, während die elektrische Polarität, welche durch die Berührung mit der Flüssigkeit entsteht,  $+E$  im Metall von der  $S$  Seite und  $-E$  von der  $A$  Seite erregt, die sich im Metall zu  $0E$  vereinigen, während in der Flüssigkeit  $+E$  von der  $A$  Seite und  $-E$  von der  $S$  Seite in entgegengesetzten Richtungen gehen und ins Gleichgewicht gesetzt werden.

Beut man eine Säule aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten auf, in der Ordnung, dass beide Arten Contact-Electricität in gleicher Richtung wirken, so werden die Polarität und die Entladungs-Erscheinungen in dieser Säule viel größer als mit zwei Metallen und einer Lösung eines Salzes in Wasser. Die bestehende Fig. 6. zeigt, wie eine solche Säule durch die

Fig. 6.



doppelte Contact-Electricität der Metalle unter einander und dieser mit den einzelnen der Flüssigkeiten elektrisch wird. Die chemischen Wirkungen, welche die Bewegung der Electricität in der Säule hervorruft, führen allmählig die Säure von der Kupferseite zur Zinkseite, und das Alkali von der Zinkseite zur Kupferseite, und ist dieses geschehen, so hat die elektrische

Kraft sehr bedeutend abgenommen, und was davon übrig bleibt, ist nur eine Folge von dem Uebergewicht, das der Metallcontact über die durch Berührung mit den umgewechselten Bestandtheilen der Flüssigkeit erregte Contact-Electricität in umgekehrter Ordnung haben kann.

Neutrale Salze von Säuren und Alkalien, in Wasser aufgelöst, erregen, so weit bis jetzt ermittelt werden konnte, keine Contact-Electricität mit den Metallen; daher muss, wenn eine solche Auflösung als feuchter Leiter in der Säule angewendet

wird, die Elektricitäts-Entwickelung gänzlich von der wechselseitigen Contact-Elektricität der Metalle abhängen, und der Antheil, den das Salz an der Erregung der elektrischen Erscheinungen nimmt, besteht nur darin, dass es die Flüssigkeit leitender macht, so dass während der Entladung der Pole die Vertheilung von Elektricitäten in der Flüssigkeit hinreichend rasch vor sich gehen kann.

Wird eine Säule aus Zink, Kupfer, reinem Wasser, Z K. etc. aufgebaut, so bekommt man zwar, wenn die Anzahl von Paaren hinreichend ist, deutliche polarische Erscheinungen, so lange die Pole isolirt sind; werden sie aber verbunden, so wird der Strom sehr schwach, und wird die Leitung wieder weggenommen, so dauert es eine Weile, ehe die Polarität ihr Maximum erreicht hat. Alles dies beruht auf dem Umstand, dass das reine Wasser für die Elektricitäten ein schlechter Leiter ist, wodurch die Polarität in der Wasserschicht langsam erregt und bei der Entladung langsam zerstört wird.

Gäbe es einen Repräsentanten für den feuchten Leiter in der Säule, welcher auf keiner Seite der Contact-Elektricität in den Metallen durch seine Berührung mit ihnen entgegenwirkte und nicht von der elektrischen Vertheilung allmählig zerstört würde, so könnte man damit eine Säule erhalten, in welcher durch die Entladung der Pole ein beständiger elektrischer Strom fortgehen würde. Ein solcher ist jedoch noch nicht gefunden worden.

Inzwischen bieten die trocknen Säulen Etwas dar, welches sich diesem Verhältniss nähert. Sie werden aus dünnem Papier gemacht, welches auf der einen Seite mit unächtem Blattsilber (einer Zinnfolie) und auf der andern mit unächtem Blattgold (einer Messingfolie) überzogen ist. Werden aus solchem Papier geschnittene Scheiben über einander gelegt, so dass überall das Zinn mit dem Messing zusammen zu liegen kommt und 600 bis 1000 und darüber vermittelst einer isolirenden Vorrichtung zusammengehalten werden, so hat man eine beständig polarische Säule, worin das Zinn das Zink, das Messing das Kupfer, und das Papier den feuchten Leiter repräsentirt. Macht man isolirte Leitungen von den Polen einer solchen Säule und nähert sie bis zu einer kleinen Entfernung einander, ohne dass sie sich vollständig berühren, so kann man leichte, isolirte Körper zwischen den Knöpfen der Leiter schwingen

lassen und sie so durch die Anziehung und Abstossung der Polknöpfe in beständiger Bewegung erhalten; man hat sie sogar als Motoren und als Regulatoren für Uhrwerke angewendet. Ich besitze Säulen, welche sich nach mehr als zwanzig Jahren eben so polarisch erhalten haben, als sie anfangs waren. Es ist klar, dass man ihnen grössere Kraft geben könnte, wenn man das Papier mit besseren Elektromotoren überziehen würde. Der durch eine continuirliche Entladung der Pöte entstehende elektrische Strom ist äusserst schwach aus demselben Grunde wie in den Säulen mit reinem Wasser, und selbst schwächer als diese. Die Entladung, welche durch einen zwischen den Polen schwingenden Körper geschieht, ist gerade so beschaffen, dass zwischen einer jeden Oscillation die Polarität in der Säule wieder hergestellt werden kann.

Die äussere Form der elektrischen Säule, die ich in dem Vorhergehenden beschrieben habe, ist für die theoretische Darstellung des Vorganges in derselben so wie für viele kleinere Versuche die bequemste; aber bedeutend starke elektrische Wirkungen lassen sich nicht damit hervorbringen.

In neuerer Zeit hat man Constructionen von Säulen erfunden, vermittelst deren man mit wenigen Paaren elektrische Ströme von erstaunender Kraft und Dauer hervorbringen kann. Hierher gehören die Säulen von Grove, Bunsen, Pfaff u. A. Es würde mich zu weit von meinem Hauptgegenstand, welcher hier die theoretische Darstellung ist, ablenken, wollte ich diese Einrichtungen beschreiben; ich verweise daher auf den Artikel *Säule, elektrische*, in dem alphabetischen Verzeichniss im letzten Theile, wo sie beschrieben werden sollen.

Ich habe nun den elektrischen Zustand der Säule, als eine Folge der Berührungs-Elektricität, abgehandelt; aber schon seit dem ersten Bekanntwerden von Volta's Entdeckung der Säule versuchte man, die Elektricitäts-Entwicklung darin von einer andern Ursache herzuleiten, nämlich von der chemischen Einwirkung des feuchten Leiters auf dasjenige der Metalle, welches das grösste Vereinigungstreben zum Sauerstoff hat, auf das Zink nämlich, dessen der Flüssigkeit zugewendete Seite, während der fortfahrenden Entladung der Säule, entweder aufgelöst oder oxydirt und mit Zinkoxyd belegt wird. Man hat in diesem Angreifen des Zinks die Ursache der Elektricität der Säule finden wollen, und hat geglaubt, dass dabei

+ E frei werde und unaufhörlich in der Richtung nach dem Kupfer getrieben werde, so dass, wenn die Pole der Säule in leitender Verbindung sind, in dieser Richtung ein unaufhörlicher Kreislauf von Elektricität durch die Säule entstehe, so lange noch eine chemische Wirkung auf das Zink stattfindet. Man hat dabei für die Ursache des elektrischen Stroms genommen, was, wie wir weiter unten sehen werden, eine offenbare Wirkung desselben ist. Man hat dies die *chemische Theorie der elektrischen Säule* genannt, im Gegensatz zu der Ansicht, welche ich hier vorgezogen habe und die den Namen der *Contact-Theorie* erhalten hat.

Diese sogenannte chemische Theorie der Säule wird noch jetzt von ausgezeichneten Naturforschern, wie de la Rive, Faraday u. A. sehr eifrig vertheidigt. Zu dieser Ansicht gehört auch mehrentheils die Erklärung der elektrischen Phänomene nach Franklin's Theorie.

Da man die Richtigkeit von Volta's Grundversuch nicht leugnen konnte, dass nämlich zwei ungleiche Metalle durch Berührung entgegengesetzte Elektricitäten annehmen, so erklärte man, dass auch diese Elektricität durch die Oxydation des einen Metalles auf Kosten der Luft entstehe, welches dasjenige sei, welches + E annimmt, wiewohl diese Oxydation so schwach sein könne, dass sie nicht durch das Auge zu entdecken sei. Aber Contact-Elektricität kann auch zwischen solchen Metallen bemerkbar gemacht werden, welche Jahrhunderte hindurch nicht die geringste Spur von Oxydation auf Kosten der Luft zeigen, wie z. B. zwischen Silber und Gold, wobei das erstere + E und das letztere — E annimmt. Hier ist diese Erklärung durch die Annahme einer Oxydation in keiner Weise anwendbar.

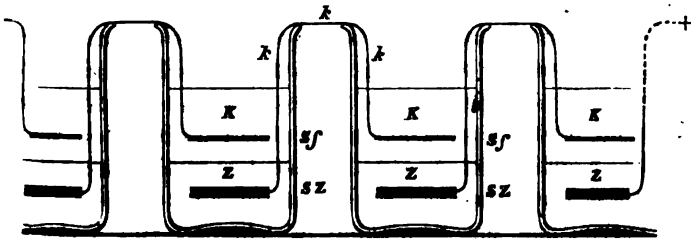
Auch ich gehörte einige Zeit nach Entdeckung der Säule zu denen, welche die Herleitung der Elektricität aus dieser Ursache für die richtige hielten \*). Da aber während des Streites über die wahre Quelle der Elektricitäts-Erregung in der Säule viele Erscheinungen zu Gunsten der Contacttheorie an den Tag gelegt wurden, so beschloss ich zu versuchen, ob nicht die Frage zu entscheiden sei durch eine aus zwei Me-

\*) Elektriska stapelns teori (Theorie der elektrischen Säule). Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie. II. 14. Stockholm 1807.

tellen und zwei Flüssigkeiten aufgebaute Säule, so geordnet, dass das Zink von der Flüssigkeit, mit der seine Oberfläche in Berührung war, nicht angegriffen, das Kupfer aber mit Beigende von der, womit es in Berührung stand, oxydirt und aufgelöst würde. Wäre dann die Oxydation eines der Metalle die Ursache der elektrischen Verhältnisse der Säule gewesen, so würde dann hier das Kupfer das angegriffene Metall sein und dieses positiv und das Zink negativ werden. Die Polarität der Säule würde also umgekehrt werden. Ich kochte daher Zinkfeilspäne mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, um diese vollständig mit dem Metall zu sättigen, ehe sie als die eine und mit dem Zink in Berührung kommende Flüssigkeit in der Säule angewendet wurde. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

In beistehender Fig. 7. ist *K* eine aus Kupferblech geschnittene runde Scheibe, an der ein langer und wie in der

Fig. 7.



Figur gebogener Streifen *kk* gelassen ist, der mit dem andern Ende an den Rand einer Zinkscheibe *Z* von gleicher Größe mit der Kupferscheibe angelöthet ist, wodurch die beiden Scheiben horizontal in die beiden neben einander stehenden, gleich hohen Gläser eingehängt werden konnten. Ich wandte zwölf solcher Elektromotoren und Gläser an, wiewohl in der Figur nur zwei aufgenommen sind; auf einem der Elektromotoren war der Kupferstreifen mitten durchgeschnitten, um zwischen den Durchschnitsstellen, welche hier die Pole bilden, den elektrischen Strom zu leiten, dessen Richtung untersucht werden sollte. Auf den Boden dieser Gläser wurde die Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd so hoch gegossen, dass sie bis zur halben Höhe zwischen der Zink- und der Kupferscheibe zu stehen kam. Auf diese Lösung wurde Salpetersäure (gewöhnliches Scheidewasser) fließen gelassen vermit-

telst eines feinen gläsernen Trichters, dessen Röhre am Ende aufwärts gebogen war, so dass die Säure über die viel schwerere Zinklösung floss, ohne sich damit zu vermischen; dies wurde fortgesetzt, bis die Säure ein wenig über der Kupferscheibe stand. Beide Flüssigkeiten standen in getrennten Schichten über einander; sie sind in der Figur mit  $S_1$  und  $S_2$  bezeichnet. Während der Vorrichtung des Apparats und ehe noch die Pole vereinigt werden konnten, wurde das Kupfer in der Säure rasch aufgelöst, indem sich Stickoxydgas in Strömen von feinen Bläschen auf der Oberfläche des Kupfers entwickelte und die Flüssigkeit sich grün färbte.

Als die Pole vereinigt wurden, hörte die Auflösung des Kupfers augenblicklich auf, es bildete sich eine Wolke von Zinkoxyd an den Zinkscheiben, die grüne Farbe in der Säure verschwand allmähig, und auf der Oberfläche der Kupferscheiben setzten sich kleine Krystallkörner von aus der Lösung wieder hergestelltem Kupfer ab. Der elektrische Strom war ungewöhnlich stark für eine so geringe Anzahl von Paaren, eine Folge der damals noch unbekanntem Wirkung von zwei Flüssigkeiten in der Säule; die Richtung der Elektricitäten war die gewöhnliche, das Zink war positiv, das Kupfer negativ. Wurde die Leitung zwischen den Polen unterbrochen, so löste sich das Kupfer von Neuem in der Säure auf und das Zink oxydirte sich nicht mehr. Es war also klar, dass die chemische Vereinigung mit Sauerstoff, welche vor der Verbindung der Pole an einem der Metalle, hier dem Kupfer, vor sich ging, nicht die Ursache der elektrischen Erscheinungen sein konnte, weil sie bei der Verbindung der Pole aufhörte und weil der elektrische Strom in der Richtung ging, die aus dem Princip der Contact-Elektricität folgt. Dass sich das Zink, während die Pole verbunden waren, oxydirte, konnte nicht eine Ursache der Elektricitäts-Erregung sein, weil die Ursache da sein muss, ehe die Wirkung daraus folgen kann; sondern es war dies offenbar eben sowohl eine Folge der Bewegung der Elektricitäten in der Säule, als die damit gleichzeitige Reduction des Kupfers aus seiner Lösung in der Säure und überhaupt als das Aufhören des Vereinigungstrebens des Kupfers zur Säure. — Aus diesem einfachen Versuch folgt also unwidersprechlich, dass die in dem feuchten Leiter der Säule auftretenden chemischen Erscheinungen nicht die Ursache des



elektrischen Zustandes, sondern umgekehrt eine Folge davon sind und in der Art bestimmt werden, dass sie sogar das Umgekehrte von dem werden können, was sie waren, ehe die elektrischen entgegengesetzten Ströme ihren Lauf begannen.

Die Gegner der Contact-Theorie haben ganz unzulässige Erklärungen von diesem Experiment versucht, um das Resultat desselben mit der sogenannten chemischen Theorie der Säule, die dadurch vollkommen widerlegt wird, scheinbar in Einklang zu bringen. Es giebt noch manche andere und ganz eben so entscheidende Beweise gegen diese Theorie, deren Anführung hier ich für überflüssig halte.

*Der elektrische Strom.* Wir verstehen hierunter den Vorgang, wenn die Elektricitäten entweder mit Gewalt einen Nichtleiter durchbrechen, um sich ins Gleichgewicht zu setzen, oder einen mehr oder weniger guten Leiter durchlaufen und sich dabei zu O E vereinigen. Es ist nicht meine Meinung, über den elektrischen Strom hier etwas Anderes anzuführen, als die Grundfacta, die ihn bezeichnen und deren Kenntniss nöthig ist für die Erklärungsgründe, von denen wir in mehreren chemischen Verhältnissen ausgehen werden.

Wir wollen zuerst die *physikalischen Verhältnisse* des elektrischen Stroms kennen lernen. Der elektrische Funke besteht aus einem elektrischen Strom durch einen Nichtleiter, die Luft. Dabei entsteht sowohl Wärme als Licht, was zu dem Namen *Funke* Anlass gegeben hat.

Wenn ein solcher Funke von einem isolirten elektrischen Körper auf einen andern überspringt, der mit der Erde in leitender Verbindung steht, so hat man sich nicht vorzustellen, dass es nur die freie Elektricität des isolirten Körpers sei, welche auf diese Weise den Weg durch die Luft nimmt und hierauf durch den Körper, auf den sie überzuspringen scheint. So verhält sich dies nicht; die entgegengesetzte Elektricität springt zu gleicher Zeit von diesem aus und beide vereinigen sich unterwegs zu O E. Bei gehöriger Aufmerksamkeit sieht man gewöhnlich, dass der Funke von beiden Seiten aus nach der Mitte zu schmaler wird und hier abbricht. Ist die Rundung beider Knöpfe gleich, so fällt dies gerade in die Mitte; im entgegengesetzten Fall um so näher an demjenigen, dessen Oberfläche am flachsten ist, nach den Gesetzen für das Ausströmen der Elektricität von ungleich geformten Flächen. Der.

welcher einen solchen Funken hervorspringen sieht, glaubt gewöhnlich, dass er von der einen Seite auf die andere springe; aber dies kommt von einer bewussten Gewohnheit, das was man sieht, darnach zu beurtheilen, wie man glaubt, dass es sein müsse, und glaubt man dies einmal, so kann keine Betrachtung dieser Funken die Ueberzeugung von einem Irrthum geben; denn obgleich der Eindruck von dem Funken im Auge nicht so schnell verschwindet wie der Funke selbst, so lässt es sich doch aus physikalischen Untersuchungen, deren Anführung nicht weiter hierher gehört, beweisen, dass die Geschwindigkeit der Elektricität grösser ist als die des Lichts, und dass also der Funke in einem so unendlich kleinen Zeitmoment überspringt, dass ein Begriff von Anfang und Ende desselben ganz wegfällt. Die erwähnte Verschmalerung und Abbrechung des Funkens in der Mitte ist nicht mehr sichtbar, wenn die Funken bis zu einem gewissen Grade gross werden; allein da sie sich bei Funken von einer gewissen Grösse stets zeigt, so muss sie eine Ursache haben, die nach der Franklin'schen Ansicht von der Natur des Funkens nicht einzusehen ist, die aber aus der Symmer'schen klar hervorgeht, nach welcher sich entgegengesetzte Elektricitäten begegnen und als 0 E verschwinden.

Dass der Funke sichtbar ist und dass im Dunkeln Gegenstände davon erleuchtet werden, zeigt, dass Licht entwickelt worden ist. Aber dieser Funke enthält auch Wärme. Fällt er auf Aether, so fängt dieser sogleich Feuer, und der kleinste elektrische Funke, der durch ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas fährt, entzündet es augenblicklich und bewirkt eine Explosion. Von stärkeren Funken wird die mit Harzpulver bestreute Baumwolle angezündet. Alle diese Körper, die so angezündet werden, erfordern zur Entzündung eine sehr hohe Temperatur, es ist also klar, dass der Funke eine noch höhere Temperatur hat, als diese ist. Das Endresultat ist, dass, wenn sich die beiden Elektricitäten im Funken zu 0 E neutralisiren, Licht und Wärme, oder richtiger eine so hohe Temperatur entsteht, dass letztere leuchtend ist.

Der Funke von der Entladung der elektrischen Säule, und der Blitz, der zuweilen unsere Gebäude anzündet, sie sind dasselbe Phänomen, verschieden nur hinsichtlich der sich dabei ins Gleichgewicht setzenden Quantität von Elektricitäten.

Wenn sich die Elektricitäten ins Gleichgewicht setzen durch Leiter, die vollkommen hinreichend sind, ihnen den Durchgang zu gestatten, so verschwinden sie als  $0 E$ , ohne Zeichen von Licht- und Wärme-Entwicklung. Ist dagegen die Capacität des leitenden Körpers für die Quantität von Elektricitäten, die dadurch entladen werden soll, zu gering, so wird seine Temperatur erhöht, nach Umständen von gelinder Erwärmung bis zum Glühen, bis zum Schmelzen des Leiters, ja bis zu seiner Verflüchtigung in Gasform. Durch die starken anhaltenden elektrischen Ströme, wie sie von Grove's, Bunsen's u. A. Säulen erhalten werden, kann ein Platindrabt von angemessener Länge und Dicke mehrere Stunden lang in voller Weißglühhitze erhalten werden, und wird eine solche Säule zwischen zwei konisch zugespitzten Kohlenstücken entladen, so entsteht, auch im luftleeren Raum und in sauerstofffreien Gasen, zwischen den Spitzen ein so blendender Lichtstrahl, dass, wenn die Kraft der Säule einigermaßen bedeutend ist, das Auge ihn nicht zu ertragen vermag und man ihn wohl eine Sonne im Kleinen nennen könnte. Diese Verhältnisse zeigen den Zusammenhang der Elektricität mit Wärme und Licht.

Um die Betrachtungen über den wechselseitigen Zusammenhang zwischen den Dynamiden zu vervollständigen, wollen wir nun auch einige Worte über den Zusammenhang des elektrischen Stromes mit dem Magnetismus sagen. Es ist aus der Physik wohl bekannt, dass der Magnetismus, gleich der Elektricität, seine Polarität hat. Er hat, wie wir gleich sehen werden, seinen Strom; dieser aber wird von allen Körpern und vom luftleeren Raum gleich leicht geleitet, seine Richtung lässt sich also nicht von der Materie ändern, wie der elektrische Strom, der vorzugsweise guten Leitern folgt und in seinem Lauf von Nichtleitern gehemmt wird. Für den magnetischen Strom giebt es nur zwei bestimmt bekannte Nichtleiter, Eisen und Nickel, die davon polarischen Zustand annehmen, gleich wie die elektrischen Nichtleiter von elektrischen Strömen.

Jeder elektrische Strom erregt einen magnetischen. Rund um einen elektrischen Leiter, durch den ein elektrischer Strom geht, circuliren die magnetischen Dynamide in einer unter sich entgegengesetzten Richtung, die mit der des elektrischen Stroms rechtwinklig ist oder zu sein scheint, und der diesen auf al-

len Punkten seines Laufes begleitet. Es sieht dabei aus, als wären die magnetischen Dynamide in wirklicher Bewegung und als ob ein jedes derselben in entgegengesetzter Richtung ginge, was dann die Ursache der um den Leiter statt findenden rotirenden Bewegung wäre, die bei einem leicht beweglichen Magnet entsteht, von dem nur die eine polare Hälfte in den um den elektrischen Leiter befindlichen magnetischen Wirkungskreis kommt, und wobei sich dieser Magnet in entgegengesetzter Richtung bewegt, je nachdem die eine oder die andere Polhälfte in den magnetischen Wirkungskreis des elektrischen Leiters gelangt. Es würde hier nicht der Ort sein, diese Verhältnisse näher zu beschreiben, ich wollte sie nur als gegebene physikalische Thatsachen andeuten. Man bezeichnet sie mit dem Namen *elektro-magnetische Erscheinungen*. Sie verschwinden augenblicklich, so bald der elektrische Strom aufhört.

Andrerseits umgibt sich der magnetische Strom mit einer elektrischen Atmosphäre, die ihrerseits in der in entgegengesetzten Richtungen und rechtwinklig auf die des magnetischen Stroms stattfindenden Bewegung der elektrischen Dynamide besteht. Aber die elektrische Atmosphäre ist abhängig von den leitenden Materien, durch die sie gehen kann, und giebt sich aufser diesen nicht zu erkennen, wie die magnetische, welche unabhängig von der Materie geht.

Aufser in dem magnetischen Strom, der um den elektrischen geht, können wir nur noch auf eine Weise die magnetischen Dynamide in Bewegung setzen, nämlich indem man sie in entgegengesetzter Richtung zwischen den Enden eines Stückes weichen Eisens hin und zurtück gehen lässt. Biegt man ein Stück reinen und weichen Eisens in Form eines Hufeisens und legt die Enden desselben an einen gleichförmigen Hufeisen-Magnet, so entsteht, wie man weiß, in dem Eisen — M am + Pol des Magnets und umgekehrt; aber dieses verschwindet, sobald sie getrennt werden und kommt in umgekehrter Ordnung wieder, wenn die Pole des Magnets gegen die Enden des Eisens gewechselt werden. Befestigt man nun das Eisenstück und lässt den Magnet mit Hülfe eines angemessenen Mechanismus mit großer Schnelligkeit rotiren, so dass seine Pole einer nach dem andern unaufhörlich an den Enden des Hufeisens vorbeigehen, so bekommt dieses, in dem Augen-

blick, wo einer der Magnetpole darunter weggeht, die entgegengesetzte magnetische Polarität, und dies wechselt eben so rasch, als die Magnetpole. Dabei entsteht in dem Eisen eine rasche Bewegung der magnetischen Dynamide in einander entgegengesetzter Richtung von dem einen Ende des Eisens nach dem andern. Umwindet man nun das weiche Eisen mit einem Kupferdraht, der mit Seide umsponnen ist, um die Elektricitäten zu hindern, seitwärts von der einen Windung zur andern überzugehen (je mehr Windungen, um so besser), so entsteht in diesem Draht ein elektrischer Strom, den man, wie den gewöhnlichen, mittelst der Drahtenden beliebig leiten kann, der Funken und Stöße geben, in Flüssigkeiten chemische Zersetzungen hervorbringen, Wärme erregen kann u. s. w., der aber, gleich dem magnetischen Strom, unaufhörlich hin und hergeht und die Richtung absolut in demselben Augenblick und mit gleicher Geschwindigkeit wechselt wie jener, wiewohl man vermittelt einer mechanischen Vorrichtung (eines sogenannten Stromwenders) in einem gewissen kleinern Theil des Leiters, außerhalb des magnetischen Wirkungskreises, den Strom in einer Richtung gehen lassen kann, wovon aber die nähere Beschreibung nicht hierher gehören würde. Wäre das weiche Eisen mit einem Futteral von zusammenhängendem Kupfer umgeben, so würden die Elektricitäten in diesem in entgegengesetzter Richtung rechtwinklig auf die des magnetischen Stroms rotiren und durchaus nicht bemerkbar sein. Dieses Verhalten wird mit dem Namen der *magneto-elektrischen Erscheinungen* bezeichnet und die so erregte Elektricität *Inductions-Elektricität* genannt.

Ein noch ungelöstes Problem ist die Frage, ob unter der fixen Polarität des einen Dynamidenpaares das andere Dynamidenpaar sich in beständiger Rotation um seine Polarisationsaxe befindet. Man hat vermuthet, dass in Magneten die Elektricitäten beständig um die Polarisationsaxe rotiren, aus dem Grunde, weil wenn ein elektrischer Strom durch einen spiralförmig als Schraube mit vielen Gängen gewundenen Metalldraht geleitet wird, in der Mittellinie des so gebildeten Cylinders eine magnetische Axe entsteht, welche, so lange der Strom geht, fix ist; aber diese Axe ist eine nothwendige Folge der in dieser Linie zusammenfallenden magnetischen Ströme, deren Lauf ununterbrochen ist, obgleich ihre Wirkung schein-

bar fix ist, so lange sie fortfahren. Aus der Uebereinstimmung, die in allem Uebrigen zwischen dem physikalischen Verhalten der elektrischen und der magnetischen Dynamide stattfindet, würde folgen, dass bei einer fixirten elektrischen Polarität auch die magnetischen Dynamide um die Polarisations-Richtung eines elektrisch polarischen Körpers rotiren müssten, was sich so leicht an empfindlichen Magnetaedeln zu erkennen geben würde, da die magnetische Rotation nicht an die Materie gebunden ist. Man hat also allen Grund zu vermuthen, dass bei der fixen Polarität beide Arten der Dynamide ruhend sind.

Andere Versuche haben gezeigt, dass in einem elektrischen Leiter, wenn er in einem Punkt erhitzt wird, elektrische Ströme von diesem Punkte aus und nach ihm hin entstehen, und um diese Ströme sich dann auch magnetische bilden, die ebenfalls aufserhalb der Materie verlaufen und auf diese Weise sich entdecken lassen. Diese Ströme werden besonders stark, wenn man zwei ungleiche Metalle in zwei verschiedenen Punkten zusammenlöthet und die eine Junctur erhitzt oder auch stark abkühlt. Auf dieses Princip gründet sich das empfindlichste aller Messinstrumente für kleine Temperaturunterschiede, nämlich *Nobil's Thermoskop* (s. d. Art. Thermometer im letzten Theil). Diese Erscheinungen werden in der Physik bald die *thermo-magnetischen* bald die *thermo-electrischen* genannt.

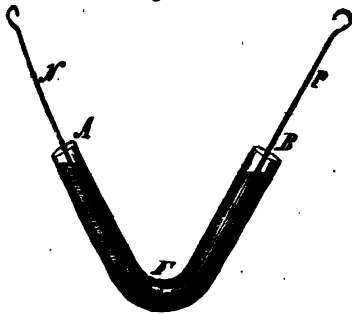
Das nun Angeführte möge hinreichend sein, um überzeugend zu beweisen, was ich bereits früher anführte, dass die Dynamide eine gemeinschaftliche Grundursache haben und in verschiedenen Wirkungen dieser Grundursache bestehen müssen, was diese nun auch sein mag; dass diese nicht unbedingt an die Materie gebunden sei und dass sie dem Universum angehöre, was am besten zu ersehen ist aus dem unermesslichen Einfluss, den die Sonne mittelst des Lichts durch den Weltraum auf die Erde und Alles, was sich auf deren Oberfläche dem Lichte zugänglich befindet, ausübt, und was aufserdem bewiesen wird durch den Hindurchgang der Elektricität und des Magnetismus durch den leeren Raum.

*Die chemischen Wirkungen des hydro-electrischen Stromes.* Wenn ein fortfahrender elektrischer Strom durch einen tropfförmig flüssigen zusammengesetzten Körper geht, so werden

dessen Bestandtheile getrennt und in Freiheit gesetzt, aber nicht bloß so, dass ihre Verbindung aufhört, sondern auch in Bezug auf den Raum, in der Art, dass die getrennten Bestandtheile erst an den Stellen, wo die Flüssigkeit mit den elektrischen Strom zuführenden, entgegengesetzt elektrischen Metallen in Berührung ist, frei auftreten; man findet sie dabei so vollkommen getrennt, dass kein Antheil eines Bestandtheils mit dem andern gemengt auftritt. In dieser Theilung, dieser Trennung der Bestandtheile auf entgegengesetzt polaren Flächen liegt die Basis des gegenwärtigen theoretischen Lehrgebäudes der Chemie.

In Rücksicht auf die Art von Körpern, die aus dem flüssigen zusammengesetzten Körper an jeder Polseite abgeschieden werden, kann ich mich hiernur ganz im Allgemeinen ausdrücken, da ich voraussetzen muss, dass diese Körper meinen Lesern noch nicht bekannt sind. Zur Erleichterung der Vorstellung will ich meine Angaben auf die beistehende Fig. 8. beziehen.

Fig. 8.



*AB* ist eine an beiden Enden offene, in der Mitte gebogene Glasröhre, die auf dem nach Aufsen gebogenen Theil ruht. In dieselbe wird eine Lösung in Wasser *F* gegossen, so dass sie in jedem Schenkel bis zu einer gewissen Höhe zu stehen kommt. *N* und *P* sind zwei Metalldrähte, die in

der Flüssigkeit  $\frac{1}{2}$  Zoll weit von einander stehen. *N* leitet die Elektrizität von dem negativen Pol der Säule und *P* von dem positiven. Diese Drähte können von jedem beliebigen Metalle sein; wir wollen zuerst annehmen, sie seien von Gold oder Platin, weil sich diese Metalle mit keinem der Bestandtheile der Flüssigkeit, die auf der einen oder der andern Seite frei werden, verbindet. Wir lassen nun die Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser sein, einem Salz, welches, wie wir schon oben sahen, aus Schwefelsäure und Kali besteht. Werden *N* und *P* jedes mit einem Pole der elektrischen Säule verbunden, so entsteht ein elektrischer Strom, der durch die Flüssigkeit geht, — *E* geht von *N* zu *P*, und + *E*

von *P* zu *N*. In demselben Augenblick, wo der elektrische Strom beginnt, überziehen sich die Metalldrähte mit Luftblasen, die sich ablösen und in den Schenkeln der Röhre aufsteigen. Dies ist eine Folge der Zersetzung des Wassers. Das Wasser besteht, wie bereits erwähnt wurde, aus den beiden Grundstoffen: Sauerstoff und Wasserstoff, 1 Atom vom erstern und 2 Atomen vom letztern. In ungebundenem Zustand können sie nicht anders als in Gasform existiren, sie nehmen also in demselben Augenblick, wo sie frei werden, Gasform an, setzen sich zuerst in feinen Blasen auf die Drähte und steigen dann durch die Flüssigkeit an deren Oberfläche, wo sie mittelst einer angemessenen Vorrichtung einzeln aufgefangen werden können. Der Wasserstoff geht zu dem negativen Leiter *N*, der Sauerstoff zu dem positiven Leiter *P*. Sammelt man die Gase auf und misst sie, so findet man, dass das Volumen des Wasserstoffgases genau doppelt so groß ist als das des Sauerstoffgases, das Verhältniss, nach dem sich diese Gase zu Wasser vereinigen.

Aber auch das schwefelsaure Kali wird zersetzt und getrennt in Kali, welches zu dem — Leiter *N* geht, und in Schwefelsäure, die zu dem + Leiter *P* geht. Aber sowohl das Kali als die Schwefelsäure sind in Wasser löslich, sie bleiben daher in der Flüssigkeit, welche um *P* einen sauren Geschmack und um *N* einen Laugen-Geschmack annimmt. Sowohl Kali als Schwefelsäure können zwar auch ihrerseits zersetzt werden, aber das Wasser ist leichter zersetzbar, und so lange es im Ueberschuss vorhanden ist, bleibt die Zusammensetzung jener unverändert.

Enthält dagegen die Flüssigkeit ein Salz aufgelöst, dessen einer oder beide Bestandtheile sich leichter zersetzen lassen als Wasser, und ist die Lösung nicht zu verdünnt, so bleibt das Wasser unverändert und es wird der leichter zersetzbar Körper in seine Bestandtheile zerlegt. Enthält die Flüssigkeit ein lösliches Salz von Bleioxyd oder Kupferoxyd, z. B. essigsäures Bleioxyd oder schwefelsaures Kupferoxyd, so wird sowohl das Salz als das Metalloxyd zersetzt, das Metall der letztern geht allein zu *N* und setzt sich darauf ab, während die Säure und der Sauerstoff zu *P* gehen, von denen die erstere in der Flüssigkeit aufgelöst und um *P* angesammelt bleibt, der letztere aber in Gasform weggeht.



Alle aufgelösten Verbindungen der ersten Ordnung, die aus Sauerstoff und einem andern Grundstoff bestehen, werden in der Art zersetzt, dass der Sauerstoff auf dem positiven, und der andere Grundstoff auf dem negativen Leiter frei wird. So lange die Vereinigungskraft zwischen dem Wasserstoff und Sauerstoff grösser ist als zwischen den Bestandtheilen der im Wasser aufgelösten Körper, so wird dieses allein zersetzt, wenn nicht der elektrische Strom sehr stark und die Quantität des Aufgelösten gering ist; gewöhnlich wird vorzugsweise der Körper zersetzt, dessen Bestandtheile unter sich die schwächere Vereinigungskraft haben. Enthält daher das Wasser Körper aufgelöst, zwischen deren Bestandtheilen die Vereinigungskraft grösser ist als zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, so wird nur das Wasser zersetzt. Im Uebrigen ist zu bemerken, dass auch hier gilt, was oben bereits über die Modification der Vereinigungskraft durch die Masse gesagt wurde; so dass, wenn ein Körper mit Bestandtheilen von sehr grosser Vereinigungskraft in überwiegender Menge vorhanden ist, auch dieser zugleich mit dem Wasser zersetzt wird, und es giebt keine chemische Verbindung, deren Vereinigungskraft der Kraft des elektrischen Stroms, die Bestandtheile zu trennen, widersteht, wenn die Umstände dazu angemessen sind.

Lassen wir nun den positiven Leiter *P* aus einem Metall bestehen, welches sich leichter oxydirt als Gold oder Platin, z. B. aus Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, so entwickelt sich bei dem Durchgang des Stroms kein Sauerstoffgas, sondern der Sauerstoff vereinigt sich mit dem Metall des positiven Leiters zu einem Oxyd, welches entweder die Oberfläche des Metalls bedeckt, oder welches sich, wenn die Flüssigkeit zugleich ein Salz aufgelöst enthält, mit der um den positiven Leiter sich ansammelnden freien Säure vereinigt; und lässt man die Wirkung einige längere Zeit fortdauern, so sieht man bald das Metall des so aufgelösten Oxyds sich auf dem negativen Leiter absetzen, im Fall es nicht, ehe es dazu gelangt, von dem um diesen Leiter sich ansammelnden Alkali aus der Flüssigkeit abgeschieden oder ausgefällt worden ist.

Auf den Grund dieses Verhaltens sagt man, dass der negative Pol reducire, und der positive oxydire, d. h. mit Sauerstoff vereinige, ganz derselbe Gegensatz in den Wirkungen, wovon wir Spuren in den beiden Enden des prismatischen

Farbenbildes gefunden haben, von denen das violette reducirt, das rothe oxydirt.

Der Sauerstoff geht stets und ohne Ausnahme an den positiven Pol, Kalium stets und ohne Ausnahme an den negativen. Andere Grundstoffe sind nicht so bestimmt an einen gewissen Pol gebunden, sondern sie gehen, wenn sie sich in Verbindung mit einem andern Grundstoff befinden, der größere Neigung als sie hat zum positiven Pol zu gehen, an den negativen, wenn sie auch in anderen Fällen und in Verbindung mit einem weniger positiven Grundstoff, selbst zu dem negativen gehen, oder umgekehrt. Die Seite, nach welcher sie gehen, hängt also gänzlich von dem Grundstoff ab, mit dem sie verbunden sind; wird z. B. Stickstoff aus seiner Verbindung mit Sauerstoff (in der Salpetersäure) geschieden, so geht er zu der negativen Seite und der Sauerstoff zu der positiven; wird der Stickstoff aber aus seiner Verbindung mit Wasserstoff (dem Ammoniak) abgeschieden, so geht er zu der positiven Seite und der Wasserstoff zu der negativen. Trennt man in der concentrirten Schwefelsäure den Schwefel vom Sauerstoff, so geht der Schwefel zu der negativen Seite; wird er aber aus einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium abgeschieden, so geht er zu der positiven.

Bemerkenswerth ist, dass zusammengesetzte Körper organischen Ursprungs, die in einer großen Anzahl von Atomen drei oder vier einfache Grundstoffe mit einander verbunden enthalten, in Lösungen von Wasser besser der Zersetzung durch den elektrischen Strom widerstehen, als unorganische Verbindungen, so dass das Wasser allein zersetzt wird. Dies kann jedoch darauf beruhen, dass sie ihm noch nicht unter solchen geeigneten Umständen ausgesetzt worden sind, unter denen ein leichter zersetzbarer Körper, wie z. B. Wasser nicht in zu großem Ueberschuss gegenwärtig, oder unter denen der elektrische Strom stark genug war.

Man gibt auch an, dass zusammengesetzte Körper unorganischer Art um so schwerer durch den elektrischen Strom zersetzbar seien, je höher die Ordnung ist, zu der sie gehören. Dies ist jedoch noch nicht so hinreichend untersucht, dass sich etwas mit völliger Gewissheit darüber sagen lässt.

Der Umstand, dass die Körper, deren Verbindung durch den elektrischen Strom aufgehoben wird, an getrennten Sta-

len zum Vorschein kommen, ohne dass man in den Fällen, wo sie in der Flüssigkeit ganz unlöslich sind, eine Spur von ihnen in dem zwischen diesen Stellen sich befindenden Theil der Flüssigkeit entdecken kann, erregte vom ersten Augenblick der Entdeckung an Verwunderung und veranlasste verschiedene Versuche zu seiner Erklärung. Man glaubte z. B., die positive Elektricität vereinige sich mit dem Sauerstoff und führe ihn in dieser Verbindung durch die Flüssigkeit mittelst einer Art Leitung, ähnlich der der Elektricität selbst, wobei der Wasserstoff an der Stelle frei werden müsste, wo der Sauerstoff von der  $- E$  weggenommen, und der Sauerstoff an der Stelle, wo die damit vereinigte Elektricität von der entgegengesetzten gesättigt würde. Man glaubte dasselbe von dem Wasserstoff oder überhaupt dem mit dem Sauerstoff verbundenen Grundstoff und der  $+ E$ . Aber diese geheimnissvollen Ueberführungen von Materie durch Materie streiten gegen unsere gewöhnlichen Begriffe und können daruna nicht eine richtige Erklärung sein. Die Atomlehre giebt davon eine viel einfachere und wahrscheinlichere Vorstellung. In der beistehenden Fig. 9. seien in der Reihe  $A, A', A''$  die Kugeln Atome von Sauerstoff, und in der Reihe  $B, B', B''$  die Kugeln Atome von einem damit verbundenen Körper, von Wasserstoff, einem

Fig. 9.

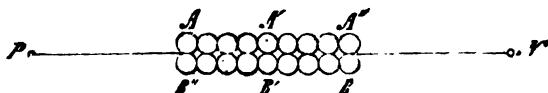
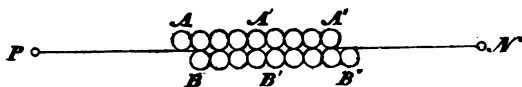


Fig. 10.



Metall u. dergl.  $P$  sei ein Leiter der  $+ E$  und  $N$  ein Leiter der  $- E$  von den einzelnen Polen einer elektrischen Säule, die Atome  $A$  seien verbunden mit den gegenüberstehenden Atomen  $B$ . Sobald der Strom eintritt, streben die Atome  $A$  sich in der Richtung nach  $P$ , und die Atome  $B$  in der Richtung nach  $N$  zu bewegen, die Endatome  $A$  und  $B''$  werden dann zuerst frei, wie man es in der beistehenden Fig. 10. sieht, und da ihnen die entsprechenden Atome, mit

denen sie sich vereinigen könnten, fehlen, so werden sie in freiem Zustande abgeschieden. Aber diese nun freien Atome  $B''$  und  $A$  sind nicht mit einander verbunden gewesen, sie haben nicht in freiem Zustand eine Wanderung durch die Flüssigkeit gemacht, weil das Atom, von dem sie getrennt wurden, das nächste ankommende aufnahm, und die Neutralität in der ganzen Entfernung zwischen den Enden von  $N$  und  $P$  also unverändert bleiben musste, wie auch wirklich die Erfahrung zeigt, dass es der Fall ist.

Nehmen wir an, die Atome von  $A$  bis  $A'$  gehören einer Säure, und die Atome von  $A'$  bis  $A''$  gehören einer andern an, die Atome von  $B$  bis  $B'$  aber seien eine Basis, d. h. ein Alkali oder ein Oxyd, und von  $B'$  bis  $B''$  eine andere, so folgt aus der Aufstellung, dass die Säure, die zuerst an  $P$  frei wird, nicht mit der Basis verbunden war, die zuerst an  $N$  frei wird, und dass während der Wanderung der Atome Austauschungen von Säure und Basis vor sich gehen, wie der Vorgang auch wirklich von der Erfahrung nachgewiesen wird.

Alles, was ich nun angeführt habe als stattfindend in einem flüssigen zusammengesetzten Körper, durch welchen der elektrische Strom zwischen den Polen einer elektrischen Säule geleitet wird, findet auch vollkommen auf gleiche Weise in dem feuchten Leiter zwischen den ungleichen Metallen in der Säule statt und fährt so lange fort, als der Strom zwischen den Polen fortgeht, hört aber auf, wenn die Leitung unterbrochen wird und der ruhende polarische Zustand der Säule eintritt.

Enthält der feuchte Leiter ein Salz mit alkalischer Basis aufgelöst, so sammelt sich die Säure an der Zinkseite und das Alkali an der Kupferseite und es entsteht eine Säule aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten, aber in einer solchen umgekehrten Ordnung aufgelegt, dass die Contact-Elektricität mit den Flüssigkeiten den größern Theil der Contact-Elektricität zwischen den Metallen aufhebt. Indessen bekommt dieser Umstand eine Correction dadurch, dass das durch die Zersetzung des Wassers sich bildende Zinkoxyd von der Säure aufgelöst wird und diese sättigt, so dass es hier nur die von dem Kupfer mit dem alkalischen Theil der Flüssigkeit erregte Contact-Elektricität ist, welche der Contact-Elektricität der Metalle entgegenwirkt; die elektrische Kraft der Säule wird jedoch hierdurch um so mehr geschwächt, eine je größere

Menge von Alkali sich an der Kupferseite ansammelt. Gewöhnlich ist es zugleich der Fall, dass sich mehr Zinkoxyd bildet, als die Säure auflösen kann, wo sich dann das Zink mit einer wenig leitenden Rinde von Zinkoxyd überzieht, die zuletzt dem elektrischen Zustand der Säule ganz ein Ende macht.

Die Naturforscher, welche nur eine einzige Elektrizität annehmen, erklären die chemischen Wirkungen des elektrischen Stroms so, dass diese Elektrizität die eine Art von Bestandtheilen anziehe und die andere abstofse. Diese Repulsion ist indessen keine recht genügende Erklärung. Wir haben gesehen, dass mehrere Grundstoffe bald zu dem einen, bald zu dem andern Pol gehen können je nach den verschiedenen Körpern, mit denen sie verbunden sind. Man kann keinen Grund einsehen, warum diese einzige Elektrizität einen Körper abstofsen soll, den sie in anderen Fällen anzieht, blos darum, weil ein anderer, der stärker angezogen wird, gegenwärtig ist.

Sie setzen auch voraus, dass der Durchgang des hydroelektrischen Stroms durch einen tropfförmig flüssigen, zusammengesetzten Körper nur in Folge der Wanderung seiner Bestandtheile geschehen könne. Diese Annahme hat insofern einige scheinbare Wahrscheinlichkeit für sich, als es zu den seltenen Ausnahmen gehört, dass dieser Strom durch einen solchen flüssigen Körper geht, ohne allmähig seine Bestandtheile zu trennen; aber solche Ausnahmen gibt es und sie beweisen, dass wenn auch die Trennung der Bestandtheile eine meistens eintreffende Wirkung des Durchganges des elektrischen Stroms ist, sie doch nicht die Bedingung dazu ausmacht. Es ist außerdem bekannt, dass der Strom der Frictions-Elektrizität mit Leichtigkeit durch sie hindurchgeht ohne Zeichen von Zersetzung, während doch die Elektrizität in beiden dieselbe ist, wiewohl die letzterwähnte nur einen äußerst kleinen Zeitmoment dauert, in welchem die Vis inertiae der Materie nicht überwunden werden kann. Wäre der angenommene Umstand richtig, so würden sich diese flüssigen Körper wenigstens wie Nichtleiter für den momentanen Strom der Frictions-Elektrizität verhalten.

Diese Naturforscher nehmen auch an, dass wenn ein und derselbe hydroelektrische Strom nach einander durch mehrere einzelne zusammengesetzte, flüssige Körper geht und

sie zersetzt, die relative Anzahl von getrennten Atomen oder Mischungsgewichten bei allen gleich ist, aus welchen verschiedenen Grundstoffen sie auch zusammengesetzt sein mögen; so dass nach dieser Annahme derselbe elektrische Strom, welcher ein Atom Silber von einem Atom Sauerstoff scheidet, auch ein Atom Kalium von einem Atom Sauerstoff trennt, während die erstere Verbindung eine der losesten, die letztere eine der festesten ist, die wir kennen. Als factischen Beweis dafür führt Faraday an, dass ein und derselbe hydroelektrische Strom, der zuerst durch Wasser und hernach durch geschmolzenes Chlorblei gegangen ist, aus beiden an der negativen Seite gleiche Mischungsgewichte Blei und Wasserstoff abgeschieden habe. Die Vereinigungskraft zwischen Blei und Chlor und zwischen Sauerstoff und Wasserstoff sind der Größe nach nicht bedeutend von einander verschieden; außerdem sind die Versuche mit zu kleinen Quantitäten angestellt, um aus den gefundenen Quantitäten ein Resultat ziehen zu können, welches sich allgemein auf alle Verbindungen anwenden ließe, sie mögen auf großer oder kleiner Vereinigungskraft beruhen. Es ist durchaus zu früh, auch nur vermuthungsweise die Zulässigkeit dieses Resultats für ein allgemein geltendes Naturgesetz anzunehmen. Gleichwohl hat man schon angefangen, dies zu thun, und hat es *das Gesetz der fixen elektrolytischen Actionen* genannt. Es zeigt sich sogleich, dass dieses Gesetz auf dem angenommenen Satz beruht, dass ein flüssiger Körper den elektrischen Strom nicht anders als durch Trennung der Bestandtheile leiten könne; aber wenn dies, wie wir sahen, nicht als eine Naturnothwendigkeit angenommen werden kann, und wenn geschmolzene Körper in dem Maße ihres größern Leitungsvermögens und dem ungleichen Grade von Vereinigungskraft, die ihre Bestandtheile zusammenhält, einem größern oder kleinern Theil des elektrischen Stroms den Durchgang gestatten, ohne dass dieser Theil Zersetzung bewirkt, so findet keine Vergleichung statt zwischen der Quantität dessen, was in ungleichen Körpern getrennt wird, und der Größe des Stroms. Das Gesetz der fixen elektrolytischen Actionen erfordert außerdem eine Menge von Annahmen, welche die Wahrscheinlichkeit gegen sich haben, wie z. B. dass keine andere Verbindungen als die der ersten Ordnung von dem elektrischen Strom getrennt werden können, und dass, wenn die

Versuche zeigen, dass auch andere zerlegt werden, dies secundär ist in Folge des Vereinigungsstrebens des Wasserstoffs an der negativen, und des Sauerstoffs an der positiven Seite, indem diese hier, so wie sie aus dem Wasser-frei werden, neue Verbindungen eingehen; — Schlüsse, die nur einer kleinen Anwendung von Logik bedürfen, um verworfen zu werden.

Ich habe angeführt, dass der elektrische Strom von geladenen Nichtleitern durch Flüssigkeiten geht, ohne diese zu zersetzen, und dass wir einerseits die Augenblicklichkeit des Stroms, andererseits die *Vis inertiae* der Materie als die Ursache der nicht eintretenden Zersetzung betrachten. Wollaston schmolz äußerst feine Platindrähte in Thermometerrohren ein, so dass die Drähte mit dem einen Ende in dem Kanal der Röhre fest eingeschmolzen waren und mit dem andern aus dem andern offenen Ende der Röhre herausragten. Das zugeschmolzene Ende wurde eben geschliffen, so dass das Metall als ein kaum sichtbarer Punkt auf der ebenen Fläche entblößt wurde. Als zwei so vorgerichtete Drähte mit den abgeschliffenen Enden in einiger Entfernung von einander in Wasser gestellt, und das freie Ende des einen mit dem Conductor einer guten Elektrisirmaschine, das des andern mit der Erde, oder was dasselbe ist, mit dem Reibzeug verbunden und die Maschine in Bewegung gesetzt wurde, so erschien an jedem der mit dem Wasser in Berührung befindlichen Drähte ein leuchtender Punkt und von beiden entwickelten sich Gasblasen. Als das Gas aufgesammelt und untersucht wurde, ergab es sich, dass es, von welcher der Drahtspitzen es auch aufgesammelt sein mochte, die beiden Bestandtheile des Wassers mit einander gemengt enthielt. Dieser Versuch gelingt sehr leicht, allein eine genügende Erklärung der Art, wie dabei das Wasser zersetzt wird, ist noch nicht gegeben.

Lässt man dagegen die Spitze eines Metalldrahts Elektrizität gegen ein Stück feuchtes und nicht isolirtes Lackmuspapier blasen, indem man es ungefähr einen Zoll weit davon entfernt hält, so wird die Stelle gegenüber der Spitze von daraufgeblasener  $+ E$  roth, und von  $- E$  tiefer blau. Das Lackmus ist nämlich eine blaue Pflanzenfarbe, vermischt mit einem oder mehreren zu seiner Bereitung angewandten Salzen; diese Farbe wird von freien Säuren roth, ist sie kaum merklich geröthet, so nimmt sie von Alkalien eine höhere und dunkelblaue

Farbe an. Das Salz darin, aufgelöst in dem Befeuchtungswasser des Papiers, wird von dem elektrischen Strom zersetzt, die Säure sammelt sich an dem Punkt, wo  $+ E$ , und das Alkali an dem, wo  $- E$  eintritt, was also zeigt, dass Zersetzung auch durch einen auf diese Weise erregten Strom stattfindet, wenn nur der Zeitmoment zur Umsetzung der Materie hinreichend ist.

*Vermuthungen über die Ursache dieser Erscheinungen.* Ich will nun angeben, was wir als die Ursache dieser Verhältnisse betrachten; bemerke aber dabei, dass es sehr wohl möglich ist, dass wir nicht das Rechte getroffen haben. Gleichwohl, so weit die Erfahrung noch reicht, entsprechen diese Vermuthungen den bekannten Thatsachen, und viele von diesen sind hervorgezogen worden in Folge der Voraussetzung, welche die theoretische Speculation veranlasst hatte. Sollten daher diese Ansichten nicht die richtigen sein, so dienen sie uns doch vorläufig als solche und verhalten sich so, als ob wir den wahren Grund der Erscheinungen gefunden hätten.

Indem wir versuchen, uns einen Begriff von der Ursache der Elektricitäts-Erregung durch Berührung zu machen, stellt sich die Erfahrung dar, dass polarische Körper nicht allein indifferente Körper polarisch machen, sondern auch dabei die Polarität bei anderen erhöhen. Dies giebt Grund, eine der Materie inwohnende Polarität zu vermuthen, die in gewöhnlichen Fällen wenig bemerkbar ist. Wie in dem Vorhergehenden angeführt wurde, entsteht die Polarität in der Masse nur durch die eigne Polarität der kleinsten Theilchen, das heißt hier durch die Polarität der Atome, wovon sie ausgemacht wird. Wir gelangen dann zu dem Schluss, dass die Atome, sowohl die einfachen als die zusammengesetzten, polarisch sein können, und kommen zwei Körper in Berührung, so veranlaßt diese Berührung eine verstärkte Polarität, entweder auf die Weise, dass sie an der Berührungsfläche entgegengesetzte Elektricität von einander aufnehmen, oder dass sie einander entgegengesetzte Elektricitäten neutralisiren, was im Ganzen dasselbe ist, wiewohl der letztere Ausdruck wahrscheinlich mehr dem eigentlichen Vorgang entspricht. Werden sie getrennt, so ist der Ueberschuss frei.

Gegen die Annahme einer Polarität der Atome hat man den Einwurf gemacht, dass, da die Atome der Grundstoffe als



kugelförmig angenommen werden und es in einer Kugel keine Richtung giebt, die vorzugsweise Polarisations-Richtung werden könnte, hieraus folgen müsse, dass die Atome der Grundstoffe und folglich auch die zusammengesetzten Atome nicht als polarisch angenommen werden können. Aber dieser Schluss ist nicht zulässig; man könnte mit eben so großem Recht sagen, dass die Atome, weil sie polarisch zu sein scheinen, schwerlich sphärisch sein können; aber der eine dieser Sätze folgt keineswegs aus dem andern, die Polarität ist an keine bestimmte Form, oder an keine Richtung hinsichtlich der Form gebunden, eine elektrisch polarische Kugel schließt also weder eine Unmöglichkeit noch einen Widerspruch ein.

Zieht man den Einfluss in Betracht, den die Wärme auf die Zunahme der elektrischen Polaritäts-Erscheinungen ausübt, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die Polarität der Materie, d. h. der Atome, nicht denselben ursprünglich angehört und dass bei dem absoluten 0, d. h. bei absoluter Abwesenheit aller Wärme den Atomen auch jede polarische Eigenschaft mangelt; aber durch die Wärme wird sie entwickelt und nimmt mit dem Steigen der Temperatur zu, so wie wir auch finden, dass es innerhalb der Grade der Temperatur-Scala, von denen wir Erfahrung haben können, der Fall ist.

Inzwischen findet bei der Polarität der Atome ein anderer Umstand statt, der nicht bei der durch erregte freie Elektrizität eingeleiteten Polarität von Massen gewöhnlich ist: die Atome haben nämlich, nach ihrer ungleichen Natur, die eine oder die andere Elektrizität vorherrschend. Sie kann durch einen ganz einfachen Versuch dargelegt werden. Lässt man z. B. zwischen den einander nahe stehenden Knöpfen zweier Conductoren, von denen der eine Elektrizität von der Scheibe, der andere von dem Reibzeug einer Elektrirmaschine aufnimmt, den Rauch von brennendem Kalium aufsteigen, der aus einem sehr stark elektropositiven Oxyd, dem Kali, besteht, so geht er nicht mitten zwischen den Knöpfen in die Höhe, sondern wird von dem negativen angezogen und auf diesen niedergeschlagen. Ist dagegen der brennende Körper Phosphor, so besteht der Rauch davon aus einem sehr stark elektronegativen Oxyd, der Phosphorsäure, und diese wird dann von dem positiven Knopf angezogen und auf diesen niedergeschla-

gen. Es ist also klar, dass die kleinsten Theilchen des Kali's vorherrschende  $+$  E, und die der Phosphorsäure vorherrschende  $-$  E haben.

Dieses unbestreitbare Factum, dass die Körper eine der Elektricitäten prädominirend haben, hat man, ohne die Annahme von Polarität, dadurch zu erklären versucht, dass die Atome nur die eine Elektricität enthalten und von einer entsprechenden Atmosphäre von der andern umgeben seien, welche Atmosphäre dann die Ursache der prädominirenden Elektricität sei, welche die Körper zeigen. Da aber die elektrische Atmosphäre eines Körpers nichts Anderes ist, als eine auf Entfernung stattfindende Wirkung derselben Elektricität, welche der Körper hat und die sich ins Gleichgewicht zu setzen strebt, so enthält diese Annahme einen Widerstreit mit der Möglichkeit. Nimmt man dagegen an, der Körper habe nur eine und dieselbe Elektricität und eine Atmosphäre von dieser, so streitet es gegen gewöhnliche Begriffe, dass die eine Elektricität frei vorhanden sei, ohne dass es in Folge hiervon auch die andere wäre, und ohne eine Art materiellen Verbandes mit einer freien Quantität der entgegengesetzten, was nicht im Einklang steht mit dem, was wir von dem Verhalten der Elektricitäten kennen gelernt haben.

Wiewohl bei der Annahme von polarischen Atomen die Ursache des Vorherrschens der einen Elektricität keineswegs leicht genügend zu erklären ist, so schließt doch dieses Vorherrschens keine solche Widersprüche mit bekannten Thatsachen ein, wie es bei der vorhergehenden Annahme der Fall ist. Es ist nämlich bei magnetisch polarischen Körpern eine sehr oft vorkommende Erscheinung, dass der eine Pol eine größere Intensität hat, als der andere, und die künstlich hervorgebracht werden kann. Dies rührt dann nicht davon her, dass die getrennten  $+$  M und  $-$  M nicht der Menge nach einander entsprechen, sondern daher, dass der eine im Polende concentrirt ist, während sich der andere über eine größere Masse der Materie ausgebreitet hat, sowohl in der Polarisationsrichtung, als an der Oberfläche. Da, wie wir weiter unten sehen werden, das gegenseitige Vereinigungsstreben der Atome in geradem Verhältniss zu ihrer Polarisation steht, und diejenigen Körper vorzugsweise sich mit einander vereinigen, bei denen die vorherrschende Elektricität die entgegengesetzte

ist, und da, wie wir bereits oben sahen, die Verbindung zwischen ihnen aufgehoben wird, sobald die vorherrschende Elektrizität wieder hergestellt wird, so muss ihr Vereinigungsstreben von ihrem elektrischen Zustand bedingt und wahrscheinlich auch gänzlich davon abhängig sein. Hätten aber die Atome nur eine einzige Polarisationsaxe, so würde daraus folgen, dass sie sich nur je zu einem Atom des einen Grundstoffs mit je einem des andern vereinigen könnten, wobei ihre entgegengesetzten elektrischen Pole die Verbindungspunkte werden würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wir haben gesehen, dass sich ein Grundstoff mit 1, 2, 3 und mehr Atomen eines andern verbinden kann, woraus folgt, dass die Atome entweder vom Anfang an mehrere Polarisationsaxen haben oder sie unter dem Einfluss von Umständen bekommen können, wodurch dann mehrere Pole entstehen, von denen jeder einem entgegengesetzten Pol der damit verbundenen mehrzahligen Atome entspricht. Es ist gewöhnlich der Fall, dass die Grundstoffe, welche  $+E$  vorherrschend haben, sich vorzugsweise mit mehreren Atomen von solchen Körpern vereinigen, welche vorherrschende  $-E$  haben; der Sauerstoff ist hier dadurch ausgezeichnet, dass er unter diesen die erste Stelle einnimmt. Daraus scheint zu folgen, dass die positive Elektrizität eine größere Neigung habe, sich in mehrere Polpunkte zu trennen, als die negative. Ob sich dann mehrere solcher Polarisationsaxen schneiden und mehrere freie negative Pole bilden, oder ob sie in einen einzigen Punkt zusammengehen, d. h. einen gemeinschaftlichen  $-$  Pol bilden, darüber kann man keine bestimmte Vermuthung haben; jedoch hat die Erfahrung so viel dargelegt, dass ein elektropositiver Körper, der sich mit 1 Atom eines elektronegativen vereinigt, noch stark elektropositiv sein kann; mit 2 Atomen wird er es nur wenig oder er wird ganz indifferent, und mit noch mehr wird er mehr und mehr elektronegativ, was beweist, dass die Kraft des negativen Pols bedeutend wächst und also zu der Vorstellung berechtigt, dass sie in einem Punkt angesammelt sei.

Die Annahmen, die wir auf den Grund des Angeführten machen können, sind folgende: Einfache und zusammengesetzte Atome sind elektrisch polarisch; der eine Pol hat bei den meisten derselben eine überwiegende Kraft, die hinsichtlich des Grades des Uebergewichts bei ungleichen Körpern

sehr ungleich ist. Diejenigen, bei denen der + Pol vorherrschend ist, nennen wir *elektropositive*, und die, bei denen der — Pol prädominirt, *elektronegative Körper*. Die erstere gehen mit dem elektrischen Strom von der positiven Seite an die negative, und die letzteren von der negativen an die positive.

Wir nehmen ferner an, dass bei der Vereinigung von einem Atom mit mehreren Atomen von entgegengesetzter prädominirender Elektricität die Polarität dieser letzteren eine der ihrigen gleiche Anzahl polarischer Axen bei dem einen Atom determinirt, es mögen sich diese Axen schneiden oder auf der freien Seite in einen einzigen Polpunkt zusammengehen.

Je größer die Polarität bei einem Körper ist, um so mehr prädominirt in demselben Verhältniss die eine Polkraft, um so größer ist auch sein Vereinigungsstreben zu anderen Körpern, besonders solchen, welche die entgegengesetzte Polarität vorherrschend haben. Der stärkste elektropositive Körper, das Kalium, vereinigt sich mit dem stärksten elektronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer größeren Kraft, als wodurch irgend eine andere Verbindung zusammengehalten wird, und diese Vereinigungskraft wird direct von keiner andern Kraft als der des elektrischen Stroms überwunden. Indirect und durch Zusammenwirken mehrerer anderer Kräfte, kann sie jedoch auf andere Weise überwältigt und Kalium und Sauerstoff von einander getrennt werden, wie ich beim Kalium zeigen will.

Hieraus scheint also ziemlich klar zu folgen, dass das Vereinigungsstreben eine Folge der elektrischen Relationen der Atome ist, wobei sie sich mit entgegengesetzten vorherrschenden Polen einander anziehen und sich, wenn sie sich in freibeweglichem Zustand befinden, zusammenlegen und einander mit derselben Art von Kraft festhalten, wie die ist, womit zwei Magnete mit entgegengesetzten Polen zusammenhaften, von welcher großen Kraft uns die sogenannten Elektromagnete so staunenerregende Beweise gegeben haben.

Indessen ist es nicht nothwendig, dass die sich vereinigenden Körper entgegengesetzte Pole vorherrschend haben. Wir sahen, dass bei dem bloßen Contact derjenige Körper, der die größte Polarität hat, die entgegengesetzte bei dem

weniger stark polarisch hervorrufen; z. B. Zink und Kupfer werden beide zu den elektropositiven gerechnet, aber das Zink, welches dies in viel höherm Grade als das Kupfer ist, determinirt sogleich durch die Berührung eine negative Polarität bei dem Kupfer, und werden beide in geschmolznen Zustand mit einander vermischt, so vereinigen sie sich unter starker Wärmeentwicklung zu dem bekannten gelben Metallgemisch, dem Messing.

Die Polarität zusammengesetzter Atome beruht, wie wir sehen, auf der der Grundstoffe. Sind diese beiden elektropositiv, so ist es auch die Verbindung; sind sie negativ, so wird es die Verbindung ebenfalls. Ein stark elektropositives Atom mit einem stark elektronegativen giebt eine elektropositive Verbindung; mit mehreren elektronegativen Atomen wird sie mehr und mehr elektronegativ. Ein schwach elektropositives Atom mit einem stark elektronegativen giebt eine elektronegative Verbindung, und umgekehrt.

Wir haben gesehen, dass, wenn sich die Elektricitäten ins Gleichgewicht setzen, durch Leiter von zu geringer Capacität, Licht und Wärme bis zu den höchsten Temperaturen entstehen. Dasselbe geschieht auch bei der chemischen Vereinigung. Das Licht von einer brennenden Lampe, die Wärme von brennenden Kohlen sind entwickelt durch die chemischen Verbindungen, welche die Bestandtheile des Brennmaterials mit dem Sauerstoff der Luft eingehen. Man versuchte lange, sie von Veränderungen in der specifischen Wärme und von freigeordener latenter Wärme abzuleiten; aber in dem Masse als die Wärmequantitäten, die auf solche Weise frei werden können, näher ausgemittelt wurden, sah man ein, dass die bei der chemischen Vereinigung sich entwickelnde Wärme eine sehr viel grössere Quantität ausmacht und also nicht von jenen hergeleitet werden kann. Seitdem wir nun gesehen haben, in welchem Grade die Elektricität eine Triebfeder in der chemischen Vereinigung ist, wurde es wahrscheinlich, dass die Wärmeentwicklung dabei einen gleichen Ursprung habe, wie bei dem Durchgang des elektrischen Stroms durch einen unzureichenden Leiter, und auf zu  $\theta$  E vereinigten  $+E$  und  $-E$  beruhe. Es kann nicht die Elektricität der entgegengesetzten und verbundenen Pole sein, weil dann die Ursache der fortwährenden Vereinigung aufgehoben wäre: Ob sie die

der freien Pole sein kann, wobei sich die der vereinigten wie die Elektricitäten in den Metallbelegen auf einer polarischen Harzscheibe verhalten würden, wissen wir nicht. Eine solche Vermuthung wäre insofern nicht der Erfahrung zuwider, als die freien Pole der Metallbelegungen einander mit einem elektrischen Schlag entladen, der Licht und Wärme hervorbringen kann. Die Temperatur, die von der chemischen Vereinigung erzeugt werden kann, entspricht in ihrem Grade stets dem Grade des Vereinigungsstrebens zwischen den sich vereinigenden Körpern, d. h. dem Grade ihres Gegensatzes in der Polarisation, und wenn ein Körper durch einen andern von stärkerer gleichnamiger elektrischer Polarisation aus seiner Verbindung ausgetrieben wird, so entsteht dabei zwar eine Erhöhung der Temperatur, die aber nicht derjenigen entspricht, welche der letztere entwickelt haben würde, im Fall er sich mit einem vorher freien und unverbundenen Körper von entgegengesetzter Polarität verbunden hätte; sondern nur dem Ueberschuss in der Polarisation, welche der substituierende Körper über den substituirten hat, der nun mit seinem eignen elektrischen Zustand, wie er vor der eingegangenen Verbindung war, dargestellt wird.

Inzwischen findet ein Umstand statt, der an der Richtigkeit dieser Erklärung von dem Ursprung der Wärme und des Lichts zweifeln lässt. Gewisse Verbindungen von sehr loser Zusammensetzung, z. B. Wasserstoffsperoxyd, Chloroxyd, die Verbindungen des Stickstoffs mit den sogenannten Salzbildern und mit einigen Metallen, trennen sich in einem Augenblick mit einer eben so lebhaften Feuererscheinung, als die ist, von welcher chemische Vereinigungen begleitet werden. Hier können wir nicht einsehen, wie die Feuererscheinung aus der nun angeführten Ursache entstehen kann. Es ist jedoch glaublich, dass ihre Ursache in beiden Fällen dieselbe ist, aber wir sind weit entfernt, hiervon eine wahrscheinliche Erklärung geben zu können.

Die Vorstellung, dass die Vereinigungskraft auf dem nun erörterten eignen Polaritätszustand der Atome beruhe und von ihm ausgemacht werde, wird von mehreren Naturforschern als nicht wahrscheinlich nicht gebilligt. Sie nehmen zwar die unbestreitbaren elektrischen Relationen zwischen den Körpern unter einander an, betrachten aber dennoch die Ver-

einigungskraft als eine der Materie angehörige besondere Kraft. Bei der Vereinigung entladen sich die entgegengesetzten Elektricitäten, wodurch Licht und Wärme entstehen, und die Atome werden dann von der Vereinigungskraft zusammengehalten. Diese Erklärung sieht einfach aus und ist leicht zu fassen; sie gibt aber nicht Rechenschaft von der Ursache, warum der elektrische Strom die so vereinigten Körper trennt und ihre Vereinigungskraft vernichtet. Wäre diese eine besondere Kraft, unabhängig von dem elektrischen Zustand, so findet man keinen Grund, warum sie von dem elektrischen Strom vernichtet werden sollte und warum die Körper dabei ihre anfänglichen elektrischen Tendenzen wieder annehmen, um so weniger, da diese entgegengesetzt und attractiv sind in derselben Richtung wie die Vereinigungskraft.

Wir haben außerdem verschiedene Thatsachen kennen gelernt, welche in Rücksicht auf die Frage von dem elektrisch polarischen Zustand der Körper und der darauf beruhenden Vereinigungskraft von besonders aufklärender Beschaffenheit sind. Wird in einer elektrischen Säule ein Paar der Elektromotoren umgewendet, so dass Zink an die negative Seite des feuchten Leiters und Silber an die positive Seite des nächsten zu liegen kommt, so wird der natürliche Polarisationszustand dieser Metalle von dem vorherrschenden umgekehrten in der Säule überwunden. Das Silber wird positiv und das Zink negativ. In diesem Zustand hat das Silber ein erhöhtes Vereinigungstreben bekommen, es oxydirt sich und sein Oxyd vereinigt sich mit der frei gewordenen Säure, während das Vereinigungstreben des Zinks vernichtet ist. Werden sie nach einigen Stunden aus der Säule herausgenommen, deren Pole sich unterdessen beständig entladen konnten, und man macht Versuche über die Contact-Elektricität, die sie mit einander erregen, so wird das Silber positiv und das Zink negativ elektrisch, und auch außerhalb der Säule hat das Silber ein größeres Vereinigungstreben zu anderen Körpern und das Zink ein geringeres als gewöhnlich; allein dieser Zustand ist nicht von langer Dauer und ist nach wenigen Stunden wieder vollkommen verschwunden.

Am merkwürdigsten ist jedoch in dieser Hinsicht das Eisen, welches in seinem gewöhnlichen Zustand ein mit einem großen Vereinigungstreben zum Sauerstoff begabter, stark elek-

tropositiver Körper ist und mit Säuren das Wasser zersetzt, um sich in Form von oxydirtem Eisen mit der Säure verbinden zu können. Seine elektropositive Polarität kann vernichtet oder vielleicht umgekehrt werden, nicht allein in der elektrischen Säule, sondern in Berührung mit gewissen anderen Körpern auch auferhalb der Säule, wie ich bei Abhandlung des Eisens beschreiben werde; und diesen veränderten Polaritätszustand behält es länger als die vorher genannten Metalle, indem dabei sein Vereinigungsstreben zu elektronegativen Körpern ganz verschwunden ist; als positiven Leiter zur Zersetzung einer Flüssigkeit angewendet (als P. in dem auf der Seite 93 beschriebenen Versuch), entwickelt es, ohne sich zu oxydiren, Sauerstoffgas, wie Gold oder Platin, nimmt bei contact-elektrischen Versuchen — E an mit Metallen, mit denen es im gewöhnlichen Zustand positiv wird, und kann in Salpetersäure von einer gewissen Concentration, die es in seinem gewöhnlichen Zustand mit Heftigkeit auflösen würde, unverändert aufbewahrt werden. Es ist zwar noch immer die Materie Eisen, aber die chemischen Eigenschaften dieser Materie sind, mit der Veränderung ihres elektropolarischen Zustandes, gänzlich verändert worden.

Was ich nun in Betreff der wahrscheinlichen Ursache der elektrisch chemischen Erscheinungen, oder kurz der chemischen Erscheinungen, angeführt habe, macht die Grundlage für die chemischen Erklärungen im Allgemeinen aus, und diese Erklärungsweise hat den Namen *elektrochemische Theorie* erhalten. In dem Folgenden werde ich Gelegenheit haben, die Einzelheiten davon an ihrem Orte anzuführen, und nach beendigter Abhandlung der unorganischen Chemie werde ich noch einmal darauf zurückkommen im Zusammenhang mit der speciellen Lehre von den bestimmten Proportionen.

Ehe ich aber die Dynamide verlasse, habe ich noch einige Worte über ein wichtiges, wiewohl noch wenig verstandenes Verhältniss hinzuzufügen, nämlich über

*Die katalytische Kraft.* Gewisse Körper üben durch ihre Berührung mit anderen einen solchen Einfluss auf diese aus, dass eine chemische Wirksamkeit entsteht, Verbindungen zerstört oder neue gebildet werden, ohne dass der Körper, dessen Gegenwart dies veranlasst, im mindesten Antheil daran nimmt.



Das zuerst bekannt gewesene und im Allgemeinen am meisten auffallende Beispiel von einem solchen Körper ist das Platin in einem gewissen Zustand, entweder in Form von sogenanntem Platinschwamm, oder in dem Zustand, den es erhält, wenn es aus seinen Auflösungen durch Zink gefällt wird. Es ist dies jedoch eine Eigenschaft, welche auch mehrere andere Körper haben und welche wohl alle haben möchten, wenn auch nur in einem wenig bemerkbaren Grad oder nur in einzelnen bestimmten Fällen mächtig, einen Einfluss auszuüben. Die schon oben erwähnte raschere Entwicklung von Gasen aus Flüssigkeiten gehört zu dieser Classe von Erscheinungen. Als Beispiel der Wirksamkeit des Platins möge angeführt werden, dass ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas dadurch zu Wasser vereinigt wird unter Entwicklung von Licht und Wärme; dass in anderen Gasgemengen Verbindungen vor sich gehen, die ohne die Gegenwart des Platins nicht stattfinden; dass es, mit Alkohol benetzt, diesen veranlasst, sich rasch zu Essigsäure zu oxydiren oder sogar unter Feuererscheinung zu verbrennen; dass es im Augenblick das Wasserstoffsperoxyd zerlegt in Wasser und Sauerstoffgas, u. s. w. ohne dass es selbst dabei irgend eine Verbindung eingeht.

Ich werde in dem Folgenden mehrere sehr merkwürdige Beispiele von dieser *Vis occulta* abhandeln, welche nicht allein von Körpern ausgeübt wird, die dabei unverändert bleiben, sondern auch von solchen, die dabei selbst verändert oder zerstört werden, wiewohl bei diesen letzteren schwer zu unterscheiden ist, was eine Wirkung dieser Kraft oder Folge von gewöhnlichem, durch Vereinigungsstreben entstandenem Austausch von Bestandtheilen ist. Hierher gehören die Verwandlungen des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol durch Hefe, die Verwandlung des Alkohols in Aether und Wasser durch Schwefelsäure u. s. w.

Diese Kraft wird allgemeiner, aber geheimnissvoller, in den Processen der organischen Chemie, besonders innerhalb der lebenden Körper ausgeübt; meistens finden wir hier keinen andern wahrscheinlichen Grund für die Mannigfaltigkeit von Producten, die sich an gewissen Stellen in der lebenden Pflanze oder dem Thiere aus einem und demselben, allen gemeinschaftlichen Saft, der den ungleichen Theilen zugeführt

wird, entwickeln, als dass die festen Theile an ungleichen Stellen ungleiche Umsetzungen in den Bestandtheilen der zugeführten Flüssigkeit veranlassen.

Wir nennen die Ursache dieses Verhaltens die *katalytische Kraft*, von *καταλυω*, ich zerstöre.

Sind unsere oben angeführten Ideen gegründet, dass die chemischen Verbindungen von den elektrischen Beziehungen der Grundstoffe bedingt werden, so ist es klar, dass diese katalytische Kraft in einem Einfluss auf die Polarität der Atome bestehen muss, welche sie vermehrt, vermindert oder verändert, und dass sie also im Grund auf erregten elektrischen Verhältnissen beruht, von deren innerm Verlauf wir uns gegenwärtig keine wahrscheinliche Vorstellung machen können.

Aus dem nun Angeführten folgt unbedingt, dass die Dynamide den Grund zur Wirksamkeit der Materie enthalten und dass sie ohne ihren Einfluss vollkommen träge und in einer unveränderlichen und ewigen Ruhe sein würde.

*Historische Angaben über die Entwicklung unserer Kenntnisse von der Elektricität.* Seit den ältesten Zeiten wusste man, dass geriebener Bernstein das Vermögen besitzt, leichte Körper anzuziehen. Der Bernstein wurde im Griechischen *ἤλεκτρον* genannt, daher der Name Elektricität. Thales spricht davon 600 Jahre vor unsrer Zeitrechnung, und Theophrastus beschreibt 300 Jahre später noch einen Körper mit derselben Eigenschaft, einen zum Schleifen und Siegelschneiden angewandten Edelstein, *λυγκουριον* genannt, der nach der Farbe, die er gehabt haben soll, Hyacinth gewesen zu sein scheint. Von dieser Zeit bis zu Anfang des 16. Jahrhunderts machten die Kenntnisse hierüber keine weiteren Fortschritte. Da gab W. Gilbert mehrere Körper an, welche dieselbe Eigenschaft haben. Der erste elektrische Funken wurde 1708 von Wall bemerkt. Stephan Gray fand um 1730, dass diese Eigenschaft von einem Körper auf einen andern übertragen werden kann. Du Fay bemerkte kurz nachher, dass es eine Verschiedenheit giebt zwischen Elektricität von geriebnem Harz und der von geriebnem Glas. Desagulier unterschied um 1740 die Elektricitäts-Leiter und Nichtleiter, gab einen Begriff von sogenannten idioelektrischen Körpern und gab dadurch Anleitung zur Einrichtung der Elektrisirmaschinen. Kleist entdeckte 1745 die elektrische Ladungsflasche und den elektrischen Stoff.

Einige Jahre später gab Franklin seine Theorie der Elektrizität und zeigte 1749, dass der Blitz ein elektrisches Phänomen ist und mittelst dazu eingerichteter Leiter abgeleitet werden kann, so dass Gebäude dadurch vor Schaden bewahrt werden können. Symmer stellte 1759 die Idee von zwei Elektricitäten auf.

1790 entdeckte Galvani Zuckungen an einem frisch getödteten Frosch bei Berührung desselben mit zwei ungleichen Metallen. Im Laufe des Jahres 1790 entdeckte Volta die Contact-Elektricität und gab zu Anfang des Jahres 1800 Bericht von der Entdeckung der elektrischen Säule. Nicholson und Carlisle zeigten 1800, dass bei der Zersetzung von Wasser durch den elektrischen Strom Sauerstoffgas und Wasserstoffgas getrennt an den einzelnen Polen zum Vorschein kommen. 1802 zeigte ich in Gesellschaft mit Hisinger, dass diese Zersetzung nach bestimmten Gesetzen geschieht, dass brennbare Körper und Salzbasen an der negativen Seite, und Sauerstoff und Säuren an der positiven Seite abgeschieden werden. Wir beschrieben die Zersetzung des Ammoniaks und mehrerer Salze. 1805 machte Humphry Davy eine Arbeit über denselben Gegenstand bekannt, aber mit weit größerer Ausdehnung und mit Resultaten von erstaunenswürdiger Beschaffenheit, aus denen er den Schluss zog, dass die Vereinigungskraft nichts Anderes als die Wirkung des entgegengesetzt elektrischen Zustandes der Körper sei, für welche Arbeit er von der französischen Akademie der Wissenschaften mit einem von derselben ausgesetzten Preis von 50,000 Francs belohnt wurde. 1818 suchte ich, mit Anwendung der bis dahin gewonnenen Erfahrung, die elektrochemische Theorie im Wesentlichen, wie sie hier auseinander gesetzt ist, aufzustellen. 1821 wurden von Oersted die elektromagnetischen Phänomene entdeckt, von denen Ampère kurz nachher eine allgemein geschätzte mathematische Theorie gab, 1825 von Seebeck die thermomagnetischen. In demselben Jahr wurde von Ohm eine mathematische Theorie der hydroelektrischen Erscheinungen bekannt gemacht, wodurch sie auf denselben Grad von Vorausberechnung gebracht wurden, auf welchem die Phänomene des Lichts schon lange waren. Arago entdeckte 1830 den Rotationsmagnetismus, und Faraday gab aus den von ihm 1832 entdeckten magnetoelektrischen Phänomenen die rich-

tige Erklärung davon. Thénard entdeckte 1819 die Eigenschaft des Platins, das Wasserstoffsperoxyd zu zersetzen, und Döbereiner 1825 seine Eigenschaft, Wasserstoffgas und Sauerstoffgas anzuzünden, welche beiden Entdeckungen den Grund zur Lehre von der katalytischen Kraft legten.

Nach dieser kurzen Darstellung der Ansichten, welche hier der Entwicklung der Einzelheiten der Wissenschaft zu Grund gelegt werden sollen, wollen wir nun zur Betrachtung sowohl der allgemeinen physikalischen als der chemischen Eigenschaften der Grundstoffe und deren gegenseitigen Verbindungen übergehen.

Aber hier zeigt sich sogleich ein bestimmter Unterschied zwischen den Verbindungen der Grundstoffe, welche die leblose Natur ausmachen und denjenigen, welche in der lebenden Natur hervorgebracht sind. Die Grundstoffe der letzteren, wiewohl gemeinschaftlich dieser und der erstern, bilden jedoch nur eine sehr kleine Anzahl, gehen aber unter sich eine weit gröfsere Anzahl von Verbindungen ein, und zwar in einer Art von Verbindung, welche in der leblosen Natur entweder niemals oder nur höchst selten vorkommt. Die Ursache der Verschiedenheit in der Verbindungsweise beruht jedoch nicht auf ungleichen Verbindungsgesetzen: denn diese gelten für beide Arten gleich; sondern auf den von einander sehr verschiedenen Umständen, unter denen die Verbindungen in diesen beiden Classen von Körpern gebildet werden. Welche die Umstände sind, welche in der lebenden Natur die Entstehung ihrer Producte bedingen, ist für uns in den meisten Fällen verborgen; wenn es uns aber zuweilen glückt, sie zu entdecken und sie nachzuahmen, so glückt es uns auch, Verbindungen derselben Art künstlich hervorzubringen.

Die Wissenschaft theilt sich dadurch in zwei charakteristisch unterschiedene Abtheilungen, nämlich:

1. In die, welche die chemischen Erscheinungen in der leblosen Natur abhandelt und die wir *Unorganische Chemie* nennen, und

2. in die, welche die chemischen Erscheinungen der lebenden Natur und der davon hervorgebrachten Producte abhandelt, und welche wir *Organische Chemie* nennen.

---

# Unorganische Chemie.

---



Ich habe in dem Vorhergehenden angeführt, dass die Wissenschaft gegenwärtig 55 Grundstoffe kennt \*). Wir theilen dieselben, in Rücksicht auf ihr elektrochemisches Verhalten, in zwei Abtheilungen ein, nämlich *elektropositive* und *elektronegative Grundstoffe*.

Bei dieser Eintheilung ist jedoch die Bemerkung zu machen, dass mehrere Grundstoffe, obgleich sie gewiss elektrochemische Polarität haben, diese doch in so geringem Grade bestimmt zeigen, dass sie gegen bestimmter positive negativ, und gegen bestimmter negative positiv werden, ohne dass zu entscheiden ist, in welche dieser Abtheilungen sie am richtigsten zu stellen sind. Aus diesem Grunde haben wir es für anwendbarer gefunden, die Theilung der Grundstoffe in diese beiden Classen nicht nach ihren elektrischen Relationen in freiem und ungebundnem Zustand, sondern nach denen zu machen, welche sie in Verbindung mit dem elektronegativsten aller Grundstoffe, dem *Sauerstoff*, zeigen, und daher in die Classe der *elektropositiven* Körper alle diejenigen Grundstoffe aufzunehmen, welche eine bestimmt elektropositive Verbindung mit dem Sauerstoff haben, wenn sie auch mit mehr Sauerstoff elektronegative Verbindungen bilden sollten; so wie andererseits in die Classe der *elektronegativen* solche Grundstoffe, welche entweder keine elektropositive Verbindung mit Sauerstoff hervorbringen, oder eine solche, die eben so richtig für negativ als für positiv erklärt werden kann. Daraus folgt also, dass sich die Eintheilung hauptsächlich auf die elektrischen Relationen der Sauerstoff-Verbindungen gründet. Diese sind zwar im Allgemeinen übereinstimmend mit denen der Grundstoffe, aber doch mit Abweichungen. So ist es z. B. sehr wahrscheinlich, dass der Wasserstoff, wenn er in einer zur

---

\*) Mit dem unterdessen entdeckten Didym 56.

Ausmittlung seiner Contact-Elektricität dienlichen Form erhalten werden könnte, als zu den elektropositiveren Grundstoffen gehörend sich zeigen würde, während er in seiner Verbindung mit Sauerstoff, in Form von Wasser, so auf der Grenze zwischen beiden Classen steht, dass er mit gleichem Recht zu der einen wie zu der andern gestellt werden kann.

Wir wollen nun die Grundstoffe aufzählen in der Ordnung, wie sie nach den eben angeführten Gründen auf einander folgen, von dem elektronegativsten, dem Sauerstoff, an bis zum elektropositivsten, dem Kalium, in welcher Reihe der Wasserstoff die Grenze ausmacht.

— E.	Sauerstoff	Gold
	Schwefel	Osmium
	Selen	Iridium
	Stickstoff	Platin
	Fluor	Rhodium
	Chlor	Palladium
	Brom	Quecksilber
	Jod	Silber
	Phosphor	Kupfer
	Arsenik	Wismuth
	Chrom	Zinn
	Vanadin	Blei
	Molybdän	Cadmium
	Wolfram	Kobalt
	Bor	Nickel
	Kohlenstoff	Eisen
	Antimon	Zink
	Tellur	Mangan
	Tantal	Uran
	Titan	Cerium
	Kiesel	Thorium
	Wasserstoff	Zirconium
		Aluminium
		Didym
		Lanthan
		Yttrium
		Beryllium
		Magnesium
		Calcium
		Strontium
		Barium
		Lithium
		Natrium
		+ E. Kalium



Ich darf indessen nicht verhehlen, dass diese Ordnung in Vielem nach Gutdünken gemacht ist, und dass, wenn es eine strenge Art ihrer Prüfung gäbe, vielleicht nur wenige der darin aufgezählten Körper ihren Platz behalten würden. Es ist leicht einzusehen, dass gewisse Körper, ich will beispielsweise Thorium und Zirconium nennen, nicht an ihrer richtigen Stelle in der Reihe stehen; wenn es sich aber fragt: wo ist ihre richtige Stelle? so lässt sich dies schwerlich beantworten. Aus diesem Grunde stehen sie nun unter den Grundstoffen, welche die eigentlichen Erden bilden.

Wären wir aber auch völlig sicher über die Ordnung in dieser Reihe, so ist diese Ordnung doch nicht diejenige, nach welcher sich diese Körper auf die am leichtesten fassliche Weise beschreiben lassen. Das Princip für die Ordnung, nach welcher die Stoffe in einem Lehrbuch abgehandelt werden, muss so sein, dass man sich nicht auf all zu viel berufen muss, was dem Leser noch nicht bekannt sein kann; und gewöhnlich ist es sehr schwer, um nicht zu sagen unmöglich, eine solche Ordnung mit der systematischen Aufstellung in Uebereinstimmung zu bringen, welche letztere dann in den Lehrbüchern stets hintangesetzt werden muss.

In Hinsicht auf die physikalischen Eigenschaften der Grundstoffe in ihrem freien Zustand theilt man sie in zwei Klassen ein: in *Metalloide* und *Metalle*.

Wiewohl gewiss Jedermann weiß, was man unter einem *Metall* versteht, so ist es doch nicht so leicht, eine für alle passende Definition zu geben. Die Charaktere, die wir hier als die Metalle auszeichnend anwenden wollen, sind ein eigener Glanz, der sogenannte Metallglanz, verbunden mit Undurchsichtigkeit und der Eigenschaft, Leiter für die Elektrizität und Wärme zu sein. Viele unter ihnen sind geschmeidig, wie z. B. Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn; andere sind spröde und lassen sich zu Pulver stoßen, wie z. B. Wismuth, Antimon.

Die *Metalloide* haben im Allgemeinen keinen Metallglanz und sind schlechte Leiter oder fast Nichtleiter für die Elektrizität und Wärme. Mehrere sind durchsichtig, aber einige unter ihnen können unter gewissen Umständen großen Glanz annehmen und sind dann undurchsichtig, wie z. B. Kohle und Jod. Indessen sind die Unterscheidungen zwischen beiden Classen unvollkommen und mehrere Körper passen darnach

eben so gut in die eine, wie in die andere. Die Metalloide sind ohne Ausnahme elektronegative Körper, von den Metallen dagegen ist nur eine kleinere Anzahl elektronegat; die meisten sind elektropositiv. Die elektronegativen sind mit den Metalloiden so nahe verwandt, dass es gewiss viel richtiger wäre, sie zu diesen zu stellen, was ich auch ohne Zweifel thun würde, wenn ich, anstatt einer neuen Auflage einer ältern Arbeit, ein ganz neues Werk zu verfassen hätte.

Mehrere chemische Verfasser haben diese Theilung in Metalloide und Metalle nicht angenommen, sondern haben die Grundstoffe in gewisse kleinere Gruppen eingetheilt, in welchen die zusammengehörenden Körper auf eine gewisse Weise mit einander verwandt zu sein scheinen, gleichwie in der Naturgeschichte die verschiedenen Species in einem Genus, oder die verschiedenen Genera in derselben natürlichen Familie. Eine solche Eintheilung bietet großes Interesse dar, wenn die Verwandtschaft in der Wirklichkeit besteht, wie es auch in hohem Grade bei gewissen dieser Gruppen der Fall ist, z. B. zwischen Fluor, Chlor, Brom und Jod, zwischen Schwefel, Selen und Tellur, zwischen den Metallen, welche alkalische Oxyde bilden, etc. Aber nachdem man solche natürliche Gruppen aufgestellt hat, bleibt eine große Anzahl von Grundstoffen übrig, die nicht zusammenpassen und wovon dann jeder einzelne eine besondere, einer Gruppe entsprechende Abtheilung ausmachen muss, wenn man sie nicht in unnatürliche Gruppen zusammenpaaren will, wie man z. B. Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff zusammengestellt hat, aus dem Grunde, weil sie in isolirtem Zustand gasförmig sind, wiewohl sie im Uebrigen in ihren chemischen Eigenschaften keine Art von Uebereinstimmung haben. Eine solche Anordnung der einfachen Körper hat daher im Ganzen nicht den Werth, den sie in ihren einzelnen Theilen haben kann.

Andere Verfasser haben die Grundstoffe in *brennbare* (combustibles) und in *verbrennende* (comburants) eingetheilt; allein dies ist nur eine veränderte und uneigentliche Benennung für elektropositive und elektronegative Grundstoffe.

*Chemische Zeichen und Formeln.* Bevor ich zur nähern Beschreibung der einfachen Körper komme, will ich einige Worte über die Zeichen oder Symbole sagen, mit denen wir sie bezeichnen, um bei der Angabe der Bestandtheile zusam-

mengesetzter Körper auf eine auf den ersten Blick fassliche Weise ausdrücken zu können, aus welchen Elementen sie bestehen und zu welcher relativen Anzahl von Atomen sie mit einander verbunden sind.

Zu diesen Zeichen wählen wir den Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der Körper. Wenn die Namen mehrerer Körper mit demselben Buchstaben anfangen, so setzt man den ersten Buchstaben hinzu, welchen sie nicht gemeinschaftlich besitzen. So z. B. bedeutet C = Kohlenstoff, Cl = Chlor, Cr = Chrom, Cu = Kupfer, Co = Kobalt. Bei den Metalloiden setzt man keinen Buchstaben hinzu, auch dann nicht, wenn ihre Namen mit demselben Buchstaben anfangen, wie die einiger Metalle. Chlor, Brom und Kiesel machen indess eine Ausnahme davon, weil deren Namen mit denselben Buchstaben anfangen, wie Kohle, Bor und Schwefel.

Die Anzahl der Atome wird durch Ziffern bezeichnet. Eine Ziffer zur Linken multiplicirt alle Atome, welche derselben, bis zum nächsten + Zeichen oder bis zu Ende der Formel, zur Rechten stehen. Eine kleine Zahl zur Rechten oben gestellt, wie ein algebraischer Exponent, multiplicirt nur die Atomgewichte zur Linken, wenn welche dabingestellt sind. Z. B.  $S^2O^3$  bedeutet ein Atom Unterschwefelsäure, aber  $2S^2O^3$  bedeutet zwei Atome von derselben Säure.

In allen solchen Fällen, wo 2 Atome des Radicals sich mit 1, 3 oder 5 Atomen Sauerstoff verbinden, wie z. B. hier der Schwefel, wird die Deutlichkeit der Formel sehr vermehrt, wenn man ein besonderes Zeichen für Doppelatome hat. Das Natürlichste wäre gewiss, die Anfangsbuchstaben zu verdoppeln, aber auf eine solche Weise, dass sie zusammenhängend bleiben, und nicht zwei, sondern ein Zeichen ausmachen. Um diese Formeln im Schreiben zu bezeichnen, habe ich es jedoch weit leichter zu bewerkstelligen und eben so deutlich gefunden, durch den Anfangsbuchstaben, wenn er zwei Atome bezeichnen soll, im untern Drittel desselben einen geraden Strich zu ziehen, so dass z. B. P ein einfaches und  $\underset{\sim}{P}$  ein doppeltes Atom Phosphor bedeutet, As ein einfaches und  $\underset{\sim}{As}$  ein doppeltes Atom Arsenik.

Wenn man zusammengesetzte Atome der ersten und zweiten Ordnung ausdrücken will, kann es auf folgende Art geschehen:  $CuO + SO^2$  bedeutet schwefelsaures Kupferoxyd, und  $FeO^2 + 3SO^2$

Lt Lithium,  
Na Natrium,  
K Kalium.

Diese Anfangsbuchstaben hat man gewählt aus der lateinischen Nomenclatur, weil sie den Naturforschern aller Länder angehört, von ihnen allen gebraucht werden kann, ohne dass es nöthig ist, jene nach der jedesmaligen Sprache zu ändern. Dass dies ein wesentlicher Vortheil ist, kann wohl nicht bestritten werden, auch haben die Meisten, die sich derselben bedient haben, dies eingesehen. Ein französischer Schriftsteller \*) hat die National-Eitelkeit gehabt, sie mit dem Anfangsbuchstaben in der französischen Sprache zu vertauschen. Wenn dieses von den englischen, deutschen, italienischen Schriftstellern nachgeahmt wird, so geht, ohne den geringsten Vortheil viel von der Bestimmtheit und Fasslichkeit dieser Formeln verloren; man darf indess von den klaren Ansichten der Mehrzahl der wahren Naturforscher erwarten, dass sie diesen Nutzen nicht einer so kindischen Eitelkeit aufopfern. »Die Wissenschaft,« sagt Humphry Davy \*\*) so vortrefflich, »gehört der Welt, sie ist nicht das besondere Eigenthum eines Landes oder eines Zeitalters« \*\*\*).

\*) Beudant. Essai d'un cours élémentaire et général des sciences physiques Minéralogie.

\*\*) In seiner Rede als Präsident der K. Gesellschaft zu London bei Ueberreichung der Copley'schen Medaille für Hrn. Arago, für die Entdeckung des magnetischen Zustandes des rotirenden Kupfers: „*Science, like the Nature to which it belongs, is neither limited by time nor space, it belongs to the world and is of no country and of no age.*“

\*\*\*) Es sei mir hier erlaubt, einige Einwürfe zu beantworten, die man gegen den Gebrauch dieser Formeln zur Bezeichnung der atomistischen Zusammensetzung der Körper gemacht hat. Man hat gesagt, sie seien undeutlich irreleitend und zwecklos. Undeutlich sind sie gewiss nur so lange, als man ihre Bedeutung noch nicht kennt; hernach kann nichts leichter sein als sie zu verstehen. Irreleitend können sie dagegen niemals sein, sie liefern einen einfachen Ausdruck, wie, nach der Vorstellung der Person welche die Formel aufgesetzt hat, die Verbindung zusammengesetzt ist. Wenn diese Vorstellung unrichtig und irreleitend ist, so wird sie es sei auf welche Weise man sie auch ausdrückt; die Formel hat daran keinen Antheil. Man hat auch gesagt, sie machen auf die Mathematiker einen unangenehmen Eindruck, da die in der Algebra unter dem Namen

## M E T A L L O I D E

Ich habe erwähnt, dass wir unter dieser Benennung alle diejenigen Grundstoffe verstehen, welche nicht zur Classe der Metalle gehören.

Exponenten bekannte Zahl oben zur Rechten einen höhern Werth hat als hier, und dass die Mathematik vor allem ihr Recht haben müsse; ein solcher Einwurf aber verdient keine Berücksichtigung. Der Buchstabe P wird in der griechischen und russischen Sprache wie R gelesen. Man kann sich eben so leicht in der Sprache, in der eine Schrift abgefasst ist, irren, als man in der Chemie eine chemische Formel für eine algebraische nehmen kann. Was für die letztere Regel ist, braucht keineswegs für die erstere beachtet zu werden, und sie haben nur das mit einander gemein, dass sie aus Buchstaben und Zahlen bestehen. Was aber den Einwurf der Zwecklosigkeit betrifft, so will ich hier dem Leser durch das folgende Beispiel einen Begriff geben, wie viel diese Formeln ausdrücken

und wie anschaulich der Ausdruck ist.  $\text{KS} + \text{AlS}_3 + 24\text{H}$  ist, wie wir vorher gesehen haben, die Formel, welche die Zusammensetzung des Alums ausdrückt. Sie zeigt, dass in diesem ein Atom Kalium vereinigt ist mit 2 Atomen (einem Doppelatom) Aluminium, mit 4 Atomen Schwefel, mit 48 Atomen Wasserstoff und mit 40 Atomen Sauerstoff; dass ein Atom Kali vereinigt ist mit einem Atome Thonerde, mit 4 Atomen Schwefelsäure und mit 24 Atomen Wasser, oder dass ein Atom schwefelsaures Kali vereinigt ist mit einem Atome schwefelsaurer Thonerde und beide Salze neutral sind, d. h. in dem Sättigungsgrade, worin die Säure 3 mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält, dass der Sauerstoff der Thonerde das Dreifache von dem des Kali's ist; dass der Sauerstoff der Schwefelsäure das Zweifache von dem des Kali's, und das Vierfache von dem der Thonerde ist; dass der Sauerstoff des Wassers das Vierundzwanzigfache von dem im Kali, das Achtfache von dem in der Thonerde, und das Doppelte von dem in der Schwefelsäure ist. Zwar kann man sagen, dass mehrere dieser Angaben unmittelbare Folgerungen von einander sind; das sind sie gewiss für die, welche sie kennen, aber für diese schließt das Wort Atom dasselbe ein, wie die ganze Formel, deren man sich gerade zu dem Zwecke bedient, einem Andern mit Leichtigkeit einen Ueberblick von dem, was er auffassen soll, zu verschaffen. — Ueberdies stößt man bei chemischen Untersuchungen auf Verbindungen, denen entweder kein Name zu geben ist, oder die für den Augenblick nur durch eine lange Umschreibung benannt werden können, die aber durch die Zusammensetzungsformel mit der vollkommensten Genauigkeit ausgedrückt werden. Ich will beispielsweise nur die vielen höheren Schwefelungsstufen der Schwefelalkalimetalle anführen, für welche eine passende Nomenclatur in den germanischen Sprachen bis jetzt noch fehlt, die man aber, bis passende Namen gefunden werden, durch die Formeln:  $\text{KS}$ ,  $\text{KS}^2$ ,  $\text{KS}^3$  etc., mit großer Leichtigkeit bezeichnet.

Zu den Metalloiden rechnen wir folgende, nämlich:

Sauerstoff	Brom
Wasserstoff	Jod
Stickstoff	Fluer
Schwefel	Kohlenstoff
Phosphor	Bor
Chlor	Kiesel.

Unter diesen Stoffen zeichnen sich die drei ersten dadurch aus, dass sie in Ermangelung hinreichender Cohäsionskraft an und für sich nicht anders als in Gasgestalt, und daher nur vermöge ihres Vereinigungsstrebens zu anderen Körpern und nur in Verbindung mit diesen, in flüssiger oder fester Gestalt dargestellt werden können. Wegen ihrer Schwerekraft werden sie fortwährend von der Erdmasse angezogen erhalten sich aber über ihrer Oberfläche in steter Gasgestalt so lange sie frei und ungebunden sind. Dasselbe gilt von allen anderen wirklich permanenten Gasarten. Diese Körper würden, wenn sie keine Schwerekraft besäßen, d. h. von der Erdmasse nicht angezogen würden, sich für unsere Wahrnehmung ganz so, wie die gebundene Wärme verhalten. Wir würden nämlich ihre Wirkungen sehen; wenn wir aber ihren Zutritt zu anderen Körpern nicht durch die Gewichtszunahme der letzteren auf der Wage auszumitteln vermöchten, so würden wir wie es ehemals geschah, ehe wir sie noch hinreichend konnten, und wie es noch jetzt mit der Wärme der Fall ist, ihre Anwesenheit bloß als eine Formveränderung derjenigen Körper betrachten, mit welchen sie sich vereinigen. Hätten die Grundstoffe dieser beständigen Gasarten eine grössere Schwerekraft, oder befänden sie sich auf einem Planeten, welcher eine vielfach grössere Anziehungskraft und niedrigere Temperatur als unsere Erde besäße, so würde vielleicht ihre Schwere den Mangel an hinlänglicher Zusammenhangskraft ersetzen und sie würden sich dann in fester oder flüssiger Gestalt zusammenhalten können.

### I. S a u e r s t o f f.

Der Sauerstoff kann für sich allein nicht in fester oder flüssiger Gestalt, sondern nur in Gasform dargestellt werden. Er ist gasförmig in unserer Atmosphäre enthalten, von welcher er etwas mehr als  $\frac{1}{5}$  ausmacht, und geht als Bestand

theil in die meisten unorganischen Zusammensetzungen, so wie mit höchst wenigen Ausnahmen in alle organische Körper ein.

Um das Sauerstoffgas rein und frei von allen bedeutenden Beimengungen anderer Stoffe zu erhalten, pflegt man es gewöhnlich aus seinen Verbindungen mit verschiedenen Metallen durch Glühen auszuschcheiden.

1. In eine kleine Retorte von Glas bringt man 100 Gran rothes oxydirtes Quecksilber, bekannt in den Apotheken unter dem Namen Hydrargyrum praecipitatum rubrum. In die Mündung des Retortenhalses befestigt man alsdann, vermittelst eines durchbohrten Korkes, luftdicht eine gebogene Glasröhre, wie Fig. 1. Tafel I. zeigt. Diese Röhre leitet man in eine Schale voll Wasser unter die Mündung einer ebenfalls mit Wasser gefüllten, umgestürzt hineingestellten Flasche (Fig. 2.), die von einem über die Schale gelegten, mit einem Ausschnitte versehenen, Brettchen (Fig. 3.) gehalten wird. Die Retorte wird nun über einen kleinen Ofen mit glühenden Kohlen gestellt und allmählig mit Vorsicht erhitzt, damit sie nicht springe. So wie sie erwärmt wird, dehnt sich die in ihr eingeschlossene atmosphärische Luft aus, entweicht durch das Glasrohr und steigt in einzelnen Blasen durch das Wasser in die Flasche, aus welcher sie das Wasser verdrängt, das also in dem Maße, als sie sich ansammelt, herabsinkt. Sobald sich so viel Luft in der Flasche angesammelt hat, als ungefähr in der Retorte und Gasleitungsröhre enthalten sein konnte, wird die Flasche von neuem mit Wasser gefüllt und wiederum über die Mündung der Leitungsröhre gestellt. Das nun übergehende Gas ist ziemlich reines, von atmosphärischer Luft freies Sauerstoffgas. Die Hitze unter der Retorte wird dann etwas vermehrt, bis der Boden derselben zu glühen anfängt, wobei sich das Sauerstoffgas ziemlich schnell entwickelt. Das vorher rothe Quecksilberoxyd wird dabei allmählig schwarz, und in dem Verhältnisse, wie das Sauerstoffgas in die Flasche übergeht, setzen sich im Retortenhalse Quecksilbertropfen ab, die sich nach und nach zu größeren Kugeln sammeln und durch das Rohr in die Schale fallen. Zuletzt wird die Retorte leer und der Versuch ist beendigt. — Sammelt man genau alles Quecksilber, welches sich in der Schale findet und im Retortenhalse sitzen geblieben ist, und wägt es, so erhält man 92. Gran, also 8 Gran weniger, als das rothe Pulver wog, aus welchem das

Sauerstoffgas entwickelt wurde. Das Sauerstoffgas hat sich in der Flasche angesammelt, doch bleibt ein kleiner Theil davon in der Retorte zurück, den man auf die Weise messen kann, dass man das Glasrohr, sobald keine Gasblase mehr herauskommt, mit einem gut passenden Kork verschließt, und dann die Retorte langsam über dem Feuer abkühlen lässt, ohne das verkorkte Rohr aus dem Wasser herauszunehmen. Ist die Retorte völlig abgekühlt, so nimmt man den Kork herans, wo dann das Wasser in dieselbe eindringt und den Raum ausfüllt, welchen das Sauerstoffgas bei dieser Temperatur weniger einnimmt, als bei der Glühhitze, wo das Rohr der Retorte verschlossen wurde. Man kann die Retorte, den Boden zu oberst, umkehren, und mit einer Feile auf zwei Seiten den Raum bezeichnen, welchen das Gas einnimmt. Wendet man die Retorte dann wieder um und füllt sie bis an die gemachten Zeichen mit Wasser, so kann man alsdann dieses messen und das Volumen des in der Retorte zurückgebliebenen Sauerstoffgases erfahren. Man hat bei diesem Versuch, mit Hinzurechnung des Rückstandes in der Retorte, ungefähr 16 Cubikzoll Sauerstoffgas erhalten; jeder Cubikzoll desselben aber wiegt bei der gewöhnlichen Sommerwärme ungefähr  $\frac{1}{2}$  Gran. Das rothe Pulver bestand demnach aus 92 Theilen Quecksilber und 8 Theilen Sauerstoff.

2. Auf eine weit weniger kostspielige Weise wird das Sauerstoffgas aus schwarzem oxydirten Mangan gewonnen einem Minerale, welches unter dem Namen Braunstein im Handel vorkommt. Man bringt in eine (wie Fig. 4. a. Taf. I. gestaltete) eiserne Retorte, welche ungefähr ein Pfund fassen kann, so viel fein gestossenen Braunstein, dass dieselbe etwa bis zu  $\frac{1}{2}$  gefüllt wird, verschließt sie hierauf mit einem eingeriebenen, der Länge nach durchbohrten Eisenpfropf (Fig. 4. b.), der mit etwas angefeuchtetem Thon bestrichen und so in den Retortenhals hineingerieben wird, dass er sie luftdicht verschließt. In das schmalere, röhrenförmige Ende des Pfropfes wird ein Glasrohr eingekittet, welches so gekrümmt ist, dass es, wie im vorigen Versuche, in eine größere Schale mit Wasser geleitet und das Gas auf gleiche Weise in größeren Flaschen aufgefangen werden kann. Da man aber bei dieser Vorrichtung eine große Menge Gas erhält, so ist es bequemer, dasselbe in einem größeren Gasbehälter von Kupfer



blech aufzufangen, den ich im letzten Theile dieses Lehrbuches, unter dem Artikel *Gasbehälter*, besonders beschreiben werde. Das Entwickelungsgefäß wird nun in einen kleinen, aus vier Ziegelsteinen zusammengesetzten Ofen eingelegt, und durch Kohlenfeuer zum Glühen gebracht, ohne dass man aber sogleich die Glasröhre einkittet. Erst fängt Wasser an, sich in Dämpfen abzusondern, die bisweilen nach Salpetersäure riechen; dann kommt eine Luftart, welche das Feuer auslöscht, nämlich Stickgas, und so lange Wasserdämpfe und diese Luftart entweichen, wird kein Gas aufgefangen. Sobald man aber bemerkt, dass ein ausgeblasener, aber noch glimmender Spahn, den man an das Rohr des Gefäßes bringt, nicht mehr verlöscht, sondern im Gegentheile sich entzündet und mit ungewöhnlichem Glanze brennt, so wird die Glasröhre eingesetzt, die vorher mit Werg und feuchtem Thon umschlagen und gehörig eingepasst werden muss, und das Gas wie im vorigen Versuche aufgefangen. Man erhält dabei, je nachdem die Fugen mehr oder weniger gut schließen und je nach der Güte des Braunsteins, aus 1 Pfunde desselben 12 bis 16 Quart Sauerstoffgas dem Raume nach, wovon jedoch das zuerst und zuletzt übergegangene nicht recht rein ist und besonders aufbewahrt werden kann. Von dem dichten Schließen der Fugen kann man sich überzeugen, wenn man mit einem glühenden Spahne rings herum fährt, wo dann dieser an solchen Stellen, wo Sauerstoffgas herausdringt, zu brennen oder doch mit lebhafterm Glanze zu glimmen anfängt.

In Ermangelung eines solchen Gefäßes kann man auch Sauerstoffgas aus Braunstein entwickeln, wenn man einen wohl verarbeiteten Flintenlauf zur Hälfte damit anfüllt und diesen Theil dann glühet. In die Mündung des Laufs kann man ein Glasrohr einkitten oder durch Kork befestigen, durch welches man das Gas in mit Wasser gefüllte Flaschen leitet. — Oder man kann auch den Braunstein in einer Glasretorte mit concentrirter Schwefelsäure übergießen und damit erhitzen, wobei die Masse bald ins Kochen kommt, und sich Sauerstoffgas in großer Menge entwickelt.

Bei allen diesen Versuchen mit dem Braunstein wird das Mangan von einem Theile seines Sauerstoffs geschieden, der Gasgestalt annimmt und entweicht, während ein in geringerm Grade oxydirtes Mangan zurückbleibt, welches sich durch Hitze nicht weiter zerlegen lässt. Zu dem Versuche mit Schwe-

felsäure und Braunstein ist ein geringerer Hitzgrad erforderlich, weil das Bestreben der Schwefelsäure, sich mit diesem Metalle auf einer niedrigeren Oxydationsstufe zu verbinden, das Entweichen des überflüssigen Sauerstoffes erleichtert. Man hat geglaubt, dass ein geglühtes Manganoxyd in der Luft seinen Sauerstoff wieder aufnehmen und dann zu demselben Behuf wieder angewendet werden könne; dies ist aber unrichtig.

3. Die beste Methode von allen aber ist, das Sauerstoffgas aus dem chlorsauren Kali in einer Glasretorte ganz auf dieselbe Weise zu bereiten, die ich oben bei der Gewinnung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd beschrieben habe. Dieses Salz giebt 39 Procent seines Gewichts Sauerstoffgas und zwar ohne Beimengung eines fremden Stoffes. Nur die atmosphärische Luft der Retorte kann das Gas einigermaßen verunreinigen; doch kann man auch diese größtentheils entfernen, wenn man nach dem Einlegen des Salzes ein wenig Wasser zutropft, welches, ehe noch die Zerlegung des Salzes vor sich geht, Gasgestalt annimmt, und die Luft austreibt. Dabei muss man jedoch die Retorte so aufstellen, dass sie kein Luftzug treffen und abkühlen kann; auch muss man Acht geben, dass das Feuer sich nicht vermindere; denn wenn das Wassergas auf irgend einer Stelle bis unter  $+ 100^{\circ}$  abgekühlt wird, ehe noch die Entwicklung des Sauerstoffgases begonnen hat, so entsteht ein luftleerer Raum, und das Quecksilber oder Wasser, über welchem das Gas aufgefangen werden soll, tritt in die Retorte zurück und verdirbt den Versuch. Zum Erhitzen einer nur kleinen Retorte bedient man sich am besten einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug (S. Art. Lampe im letzten Th.), die eine leichte Regierung der Hitze gestattet.

Hat man Sauerstoffgas nur in kleiner Menge nöthig, wie es bei chemischen Untersuchungen nicht selten der Fall ist, so verfährt man folgendermaßen: An ein 3 bis 4 Zoll langes Stück einer Barometerrohre bläst man eine Kugel ungefähr von der Größe einer Haselnuss (Fig. 5. Taf. I.), füllt die Kugel bis zu  $\frac{3}{4}$  ihres Raumes mit chlorsaurem Kali und zieht alsdann die Röhre vor der Glasbläserlampe aus, indem man sie so bückt, dass der ganze Apparat die Gestalt von Fig. 6. bekommt. Die Kugel wird nun über der Flamme einer einfachen Weingeistlampe erhitzt, und man lässt anfangs etwas Gas verloren gehen, um mit Sicherheit alle atmosphärische

Luft aus dem kleinen Apparate ausgetrieben zu haben. - Wenn man kein Gas mehr braucht, lässt man das geschmolzene Salz wieder erkalten und kann es nachher noch öfter auf dieselbe Weise brauchen, ehe sein Sauerstoffgehalt erschöpft ist. — Bei der Bereitung des Sauerstoffgases aus chlórsaurem Kali ist zu bemerken, dass das Gas gewöhnlich in der Leitungsröhre ein weißes Pulver absetzt, welches nicht selten bis in das Gefäß, worin man das Gas auffängt, mit fortgerissen wird. Dieses Pulver ist chlórsaures Kali, welches beim Kochen der flüssigen Salzmasse als feiner Staub mit empor geworfen und als schwacher Rauch vom Gase fortgeführt wird. Es zeigt sich in der größten Menge im Anfange, und verliert sich zuletzt, wenn die Salzmasse zu erstarren anfängt, gänzlich.

Sauerstoffgas kann auch durch Zersetzung des Salpeters (salpetersauren Kali's) erhalten werden, indem man denselben in einem vernagelten Flintenlauf in glühenden Fluss bringt. Das Gas entweicht unter gelindem Aufbrausen, und in dem Rohre bleibt eine Verbindung von Kali mit salpetriger Säure zurück. Der Salpeter giebt aber bei weitem weniger Gas als das chlórsaure Kali, und außerdem ist das so erhaltene Gas gewöhnlich unrein; besonders enthält das zuletzt übergehende Stickgas beigemengt, dem durch das Eisen der Sauerstoff entzogen ist. Aus Porzellangefäßen entwickelt, wird das Sauerstoffgas zuletzt durch salpetrige Säure verunreinigt, die durch die Einwirkung der Kieselerde und Thonerde des Gefäßes vom Kali geschieden wird.

Außerdem kann man auch Sauerstoffgas bereiten durch Glühen der als rothe Malerfarbe bekannten Mennige, eines Oxyds des Bleies, welches in der Hitze einen Theil seines Sauerstoffs verliert.

Um das Sauerstoffgas vollkommen rein zu erhalten, muss es über Quecksilber aufgefangen werden; denn über Wasser wird es von einer gewissen Menge Stickgas aus der atmosphärischen Luft verunreinigt, die in jedem Wasser enthalten ist.

Das Sauerstoffgas ist geruch- und geschmacklos. Sein eigenthümliches Gewicht verhält sich zu dem der atmosphärischen Luft nach meiner und Dulong's Wägung, wie 1,1026; nach Biot's, wie 1,10359; nach de Saussure's, wie 1,10562, nach der von Dumas und Boussingault wie 1,1055 bis 1,1058, nach der von Wrede wie 1,1052 zu 1,000.

Sehr merkwürdig ist es, dass das Sauerstoffgas das Licht weniger bricht, als irgend ein anderer bekannter Körper. Die absolute Strahlenbrechung desselben ist nach Biot und Arago 0,000560204, und verhält sich zur Strahlenbrechung der atmosphärischen Luft wie 0,86161 zu 1,000.

Die spezifische Wärme des Sauerstoffgases ist gleich der der Luft; aber verglichen mit der von einem gleichen Gewicht Wasser bei 0° Temperatur und 0<sup>m</sup>,76 Druck, ist sie nur 0,242. — Sein Atomgewicht, 1,00, ist die Einheit, womit die Atomgewichte anderer Körper verglichen werden.

Es wird in sehr geringer Menge vom Wasser aufgelöst.

Es unterhält das Verbrennen mit vielfach stärkerm Glanz und Hitze, als die atmosphärische Luft. Taucht man in eine Flasche mit Sauerstoffgas einen glimmenden Spahn, so entflammt er sich augenblicklich und brennt mit weit hellerm Glanze als in der atmosphärischen Luft. Zieht man ihn zurück und bläst ihn aus, so entflammt er sich von neuem, wenn man ihn wieder in die Flasche hält. Eben so verhält sich glimmender Feuerschwamm, der darin mit Flamme verbrennt. Phosphor, den man, in einen an einem langen Eisendrahte befestigten, kleinen eisernen Löffel gelegt, angezündet in Sauerstoffgas eintaucht, brennt mit einem Lichte, welches unter allen Lichtentwickelungen dem Sonnenlichte an Glanz und Klarheit am nächsten kommt. Schwefel brennt im Sauerstoffgase mit einer schönen lasurblauen Flamme, muss aber dabei auf und nieder bewegt werden, weil sonst die durch das Verbrennen entstehende schweflige Säure den Zutritt des Sauerstoffgases zum Schwefel verhindert. Glimmende Kohle entzündet sich und brennt darin mit Flamme. Kurz, alle Körper, die in atmosphärischer Luft brennen, brennen noch weit heftiger im Sauerstoffgas. Manche, die entweder in der Luft gar nicht oder nur bei einer ungewöhnlich hohen Temperatur brennen, entzünden sich und brennen sehr leicht im Sauerstoffgas, z. B. Eisen. Wenn man das Ende einer dünnen Stricknadel oder einer dünnen stählernen Uhrfeder umbiegt, an diesem Ende etwas Zunder oder Kohle befestigt, dann anzündet und den Draht in eine Flasche mit Sauerstoffgas taucht, so entflammt sich erst die Kohle, und wenn diese verzehrt ist, fängt der Draht selbst an zu brennen und schmilzt an dem untern Ende zu einer Kugel, die einen sternförmigen Strom

von sprühenden Funken auswirft. Die geschmolzene, oxydirte Kugel fällt ab, wenn sie zu schwer wird, und der übrige Draht fährt fort zu brennen und zu schmelzen, so lange das Sauerstoffgas nicht durch die eindringende atmosphärische Luft zu sehr verdünnt wird. Die herabfallenden Kügelchen haben eine so hohe Temperatur, dass sie, wenn man sie ins Wasser fallen lässt, noch lange darin fortglühen, und sich tief in das Glas oder Porzellan einschmelzen, auf welches sie fallen. Macht man den Versuch in einer Flasche von dünnem Glase, z. B. in einer Florentiner Flasche, so schmelzen die Kugeln das Glas und fallen unten durch. Will man daher das Gefäß bewahren, so muss man den Boden mit Sand bedecken. Dieser Versuch ist übrigens einer der schönsten, welchen die Chemie aufzuweisen hat.

Vermischt man Blut mit Sauerstoffgas, so verschwindet dessen dunkle Farbe und wird schön hochroth. Dies ist die Veränderung, welche das Blut der lebenden Thiere beim Athemholen durch den Einfluss des Sauerstoffgases erleidet, indem zugleich Kohlensäuregas ausgehaucht wird. Sperrt man Thiere in Sauerstoff ein, so unterhält dasselbe das Athmen viermal länger, als ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft. Daher nannte man dieses Gas ehemals *Lebensluft*. Nimmt man das Thier nachher heraus, so findet man das Blut in seinen Venen weit röther, als vorher, und wenn es lange Sauerstoffgas eingeathmet hat, so befindet sich die Lunge in einer Art von entzündlichem Zustande. Lungensüchtige verschlimmern sich daher bedeutend durch das Einathmen dieser Luftart.

Jeder Körper, welcher im Sauerstoffgas verbrennt, verbindet sich mit Sauerstoff, und nimmt nun eben so viel am Gewichte zu, als der verzehrte Sauerstoff wog.

Zum Anfangen des Verbrennens ist erforderlich, dass der brennbare Körper bis zu einem gewissen Grade erhitzt werde. Sehr wenige Körper besitzen die Eigenschaft, sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre zu entzünden und in der Luft zu brennen. Der Wärmegrad, welcher zur Entzündung eines brennbaren Körpers erfordert wird, ist gewöhnlich bedeutend niedriger, als der durch die Verbrennung entwickelte, so dass der einmal entzündete Körper nachher von selbst zum Fortbrennen hinreichend erwärmt bleibt. Die durch das Verbrennen entstehende Hitze ist um so größer, je stär-

ker die Verwandtschaft des brennenden Körpers zum Sauerstoffe ist, kann aber, nach der verschiedenen Dichtigkeit des Sauerstoffgases, bei einem und demselben brennbaren Körper verschieden sein. Am stärksten ist sie im reinen Sauerstoffgase; je mehr aber die kleinsten Theilchen dieses Gases durch Verdünnung oder durch Beimengung eines andern Gases von einander getrennt werden, desto schwächer wird die beim Verbrennen entstehende Hitze. Daher brennt ein Körper mit minderer Wärme in der Luft, weil in dieser das Sauerstoffgas mit viermal so viel Stickgas gemengt ist. Stellt man sich vor, dass die Menge des Stickgases in der Luft sich vermehre, so kommt man zuletzt auf einen Punkt, wo die durch das Verbrennen entstehende Temperatur der zum Entzünden erforderlichen gleich wird und der Körper noch fortbrennt; wird aber der Sauerstoff noch mehr verdünnt, so kann das Verbrennen gar nicht mehr stattfinden, wenn nicht der brennbare Körper durch irgend einen andern Umstand auf dem zum Verbrennen erforderlichen Wärmegrade erhalten wird.

Aus einigen Berechnungen von Welter scheint hervorzugehen, dass bei der Verbrennung gewisse Körper, indem sie sich mit derselben Quantität Sauerstoff vereinigen, entweder gleiche Mengen Wärme, oder bestimmte Multipeln dieser Quantitäten frei machen. So z. B. zeigen die Versuche von Despretz, dass gleiche Mengen von Eis bei 0° geschmolzen werden, wenn sich 100 Theile Sauerstoffgas mit Kohle zu Kohlensäure, oder mit Wasserstoffgas zu Wasser verbinden. Dasselbe Verhältniss scheint stattzufinden, wenn diese 100 Theile Sauerstoff, Holz, Wachs, Harz, Alkohol verbrennen. Indem diese Quantität aber Phosphor zu Phosphorsäure verbrennt, wird gerade doppelt so viel Eis geschmolzen, also doppelt so viel Wärme frei, als bei der Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenstoff. Durch neuerlich von Hess angestellte Versuche scheint es fast entschieden zu sein, dass die Wärmemengen, welche sowohl bei Verbrennungen als auch bei anderen chemischen Verbindungen entstehen, bestimmte und multiple Verhältnisse zeigen, gleichwie die Grundstoffe selbst.

Verschiedene Körper entzünden sich, d. h. fangen an, mit dem Sauerstoff sich zu vereinigen, bei einer Temperatur, bei der noch kein Glühen oder Leuchten stattfindet, und solche Körper fahren fort, sich zu oxydiren, ohne dass Feuer ent-

steht, und zwar so, dass sie sich blofs heifs erhalten, dass jedoch beim Zutritt reinerer Luft Feuer zum Ausbruche kommt. Hierdurch entsteht ein zwiefacher, verschiedenartiger Verbrennungszustand, der eine bei der möglichst niedrigen, der andere bei der möglichst hohen Hitze, wobei die Producte beider oft ganz verschieden sein können.

Einen mit Sauerstoff vereinigten Körper nennt man *oxydirt* oder *verbrannt*. Das Gewicht eines solchen Körpers beträgt so viel, als die Gewichte des brennbaren Körpers und des verzehrten Sauerstoffs zusammengenommen. Es ist aber sehr schwierig, diesen Versuch so anzustellen, dass man sowohl das unverzehrt zurückgebliebene Sauerstoffgas, als auch den verbrannten Körper wägen kann. War das Sauerstoffgas völlig rein, und der brennbare Körper vermögend, dasselbe ganz zu verzehren, so verschwindet es gänzlich; wenn man z. B. eine Glaskugel mit Sauerstoffgas füllt, auf jede drei Cubikzoll ihres Inhalts einen Gran Phosphor hineinbringt, dann die Kugel luftdicht verschließt und so weit erhitzt, dass der Phosphor sich entzündet und verbrennt, so wird, wenn man die Kugel nach dem Erkalten unter Wasser öffnet, dieses eindringen und die Kugel ausfüllen, so dass nicht die geringste Luftblase darin bleibt.

Dieser Versuch lässt sich aber auf eine noch leichtere und glänzendere Weise bewerkstelligen, wenn man eine kleine Glasglocke von 5 bis 6 Zoll Länge mit Quecksilber füllt, in Quecksilber umstürzt, und dann ein Stückchen Phosphor hineinbringt, welches vermöge seiner Leichtigkeit durch das Quecksilber bis zum obersten Theile der Glocke emporsteigt. Hier schmelzt man den Phosphor auf die Weise, dass man einen heissen, aber nicht glühenden Schmelztiegel umgekehrt über die Glocke hält, jedoch so, dass er das Glas nicht berührt. Hierauf lässt man Sauerstoffgas in kleinen, einzelnen Blasen zu dem geschmolzenen Phosphor aufsteigen. Dieser verbrennt nun mit lebhaftem Glanze und das Sauerstoffgas verschwindet, so dass man zuletzt nur Phosphor und Phosphorsäure in der Glocke vorfindet.

Aber um das Vereinigungsstreben eines Körpers zum Sauerstoff in Wirksamkeit zu setzen, können auch andere Umstände, als erhöhte Temperatur, dazu beitragen. Die katalytische Kraft bewirkt in vielen Fällen Oxydationen, die bis zur Entzündung

gehen können, und unterhält Verbrennungen bei einer Temperatur, in welcher sie ohne ihre Mitwirkung nicht stattfinden würden. Die katalytische Kraft des Platins entzündet, selbst mehrere Grade unter 0°. ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, und sie unterhält in der allgemein bekannten Davy'schen Glühlampe eine fortdauernde Verbrennung des Alkohols bei einer Temperatur, durch welche derselbe sich ohne die Mitwirkung des Platins nicht entzünden lässt.

Inzwischen nicht bloß auf Kosten der Luft geht die Oxydation der Körper vor sich, sie findet auch statt, wenn sie mit Flüssigkeiten übergossen werden, welche Sauerstoff lose gebunden enthalten, oder auf dem sogenannten *nassen Wege*; oder sie wird bewirkt, wenn man sie mit anderen oxydirten Körpern erhitzt, zu deren Sauerstoff sie ein größeres Vereinigungsstreben besitzen, als der Körper, mit welchem der Sauerstoff verbunden ist, und dann geschieht sie auf sogenanntem *trocknen Wege*. Wir haben bereits angeführt, dass Metalle, welche bei der Entladung der hydroelektrischen Säule durch Flüssigkeiten die positive Elektricität zuleiten, sich dabei in einem solchen Zustande befinden, dass sie auf Kosten der Flüssigkeiten und bei einer Temperatur oxydirt werden, in welcher sie sich ohne den Einfluss der Elektricität vollkommen unverändert erhalten würden.

*Oxydirte Körper.* Ehe ich sie im Einzelnen abhandle, muss ich zuvor einige allgemeine Begriffe darüber mittheilen.

Ein oxydirter Körper, in allgemeinerer Bedeutung auch ein *Oxyd* genannt, besteht aus einer Verbindung von Sauerstoff mit einem andern Körper, welcher das *Radical* des Oxyds genannt wird. In der unorganischen Natur sind alle Radicale einfache Grundstoffe, mit Ausnahme von nur zweien, nämlich das Radical des Ammoniumoxyds, welches aus Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, und das Radical der Cyansäure, welches eine Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff ist. In der organischen Natur sind dagegen alle Radicale zusammengesetzt, entweder aus Kohlenstoff und Wasserstoff in unzähligen relativen Verhältnissen, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Auf diese kommen wir in der organischen Chemie wieder zurück.

Die Oxyde werden in zwei Classen getheilt: *Elektropo-*



sive Oxyde, auch *Basen* genannt, und *Elektronegative Oxyde*, auch *Säuren* genannt.

*Elektropositive Oxyde.* Diese entstehen aus elektropositiven Grundstoffen. Ihr Hauptcharakter besteht darin, dass sie ein bestimmtes Vereinigungsstreben zu den stärksten elektronegativen Oxyden äußern. Von den mehreren Verbindungen, die ein elektropositiver Grundstoff mit Sauerstoff bilden kann, ist im Allgemeinen die am meisten elektropositiv, welche aus einem Atom von jedem Element besteht. Dies hat jedoch Ausnahmen, denn es giebt mehrere Grundstoffe, von denen keine in diesem Verhältnisse zusammengesetzte Verbindung bekannt ist, wie z. B. Aluminium und Wasserstoff, die doch mit elektronegativen Oxyden verbindbare Oxyde bilden, aber in einem andern Verhältnisse zusammengesetzt.

Wenn sich 1 Atom von einem elektropositiven Grundstoff mit Sauerstoff in einem gröfsern Verhältniss, als mit 1 Atom desselben, verbinden kann, so vermindert sich mit der Zunahme des Sauerstoffs die elektropositive Tendenz, und bei der grölsten Menge von Sauerstoff, die der Grundstoff binden kann, ist das Oxyd entweder indifferent geworden gegen andere Oxyde, oder es hat sich in ein mehr oder weniger starkes elektronegatives Oxyd verwandelt. Beispiele der erstern Art sind die höchsten Oxyde von Kalium, Natrium, Barium, Kupfer, Blei u. s. w., und der letztern Art die höchsten Oxydationsgrade von Mangan und Eisen, welche wirkliche Säuren bilden. Solche höhere Oxyde der elektropositiven Grundstoffe sind stark elektronegativ gegen Grundstoffe, an welche sie ihren Ueberschuss an Sauerstoff abtreten, während sie ihre Eigenschaften als elektropositive Oxyde wieder annehmen.

Um durch Namen die ungleichen Oxydationsgrade eines und desselben elektropositiven Grundstoffs unterscheiden zu können, nennt man den niedrigsten elektropositiven Verbindungsgrad mit Sauerstoff *Oxydul* und den höchsten *Oxyd*. Dagegen wird ein Oxyd, welches noch mehr Sauerstoff aufgenommen und dadurch seine Eigenschaften als elektropositives Oxyd verloren hat, ohne jedoch dabei in die Classe der Säuren übergegangen zu sein, ein *Superoxyd* genannt. Der Charakter eines solchen Superoxyds besteht darin, dass es gegen andere Oxyde indifferent und gegen Metalle stark elektronegativ ist. Dasselbe kann sich nicht mit anderen Oxyden

verbinden, ehe es nicht eine Portion Sauerstoff wieder abgegeben hat und dadurch wieder in den Zustand, worin wir es Oxyd nennen, zurückgekehrt ist.

Inzwischen giebt es noch eine Classe von Oxyden, in welchen sich ein elektropositiver Grundstoff nicht mit Sauerstoff genug verbunden hat, um ein elektropositives Oxyd zu sein. Sie bestehen gewöhnlich aus mehr als 1 Atom von dem Grundstoffe gegen jedes Atom Sauerstoff. Wir nennen sie *Suboxyde*, und ihr Charakter besteht darin, dass sie sich auf keine andere Weise mit anderen Oxyden verbinden, als unter Abscheidung eines oder mehrerer Atome von dem Radicale, wodurch ein höherer elektropositiver Oxydationsgrad von dem in die Verbindung eintretenden Theil des Radicals gebildet wird. Die Anzahl der bis jetzt bekannt gewordenen Superoxyde und Suboxyde ist nicht groß.

Unsere Benennungsweise der Oxyde hat sich nur allmählig ausgebildet nach einem Principe, das man zu einer Zeit aufgestellt hatte, als man noch nichts von der Lehre von den chemischen Proportionen wusste. Dadurch ist sie bis zu einem gewissen Grade unbestimmt geworden, und daher kommt es, dass gleiche Namen nicht immer gleiche Zusammensetzung voraussetzen. So werden z. B. gewisse Verbindungen von 1 Atom Radical mit 1 Atom Sauerstoff Oxydul genannt, andere Oxyd u. s. w.

Richtiger wäre es gewiss gewesen, unter dem Namen *Suboxyd* alle diejenigen Oxyde zu verstehen, in welchen 1 Atom Sauerstoff mit mehr als 1 Atom Radical verbunden ist, und die übrigen Oxyde auf die Weise zu benennen, dass *Oxyd* die Verbindungen von 1 Atom Radical mit 1 Atom Sauerstoff, *Sesquioxyd* die von 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff, *Bioxyd* die von 1 Atom Radical mit 2 Atomen Sauerstoff, und *Trioxyd* die von 1 Atom Radical mit 3 Atomen Sauerstoff bezeichnet hätte. Aber eine eingebürgerte Benennungsweise zu ändern, ohne dass dies entschieden die Nothwendigkeit erfordert, führt oft eine Art Sprachverwirrung in der Wissenschaft herbei, welche ihr zum Nachtheil gereichen kann; wenigstens für die ganze Zeit, welche darauf hingeht, bis der Vortheil der gewechselten Benennungsweise von Allen eingesehen und dadurch allgemein angenommen wird.

Französische und englische Chemiker haben nie die Be-

nennung Oxydul angenommen, sondern haben sich mit den griechischen Zahlwörtern proto, deuto, trito zu helfen gesucht, indem sie *Protoxide*, *Deutoxide*, *Tritoxide* sagen, je nachdem sie das Oxyd als den ersten, zweiten oder dritten Oxydationsgrad des Radicals betrachten. Aber dieses Benennungs-Prinzip macht Schwierigkeiten bei der Benennung der Verbindungen, welche die Oxyde bilden, und außerdem hat es sich gezeigt, dass neue Oxydationsstufen entdeckt wurden, welche z. B. zwischen dem Protoxyd und Deutoxyd liegen, so dass die Bezeichnung Deutoxyd sogleich in Tritoxyd umgeändert werden, und Deutoxyd nun einen andern Oxydationsgrad ausweisen musste, als es vorher bedeutet hatte. Ich verweise im Uebrigen auf den Artikel Nomenclatur im letzten Band.

Es sind nur einige wenige Fälle bekannt, wo ein elektropositiver Grundstoff 3 elektropositive Oxyde bildet, von denen also eins zwischen dem Oxydul und Oxyd liegt. Dieses besteht dann aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff, d. h. enthält auf dieselbe Quantität Radical  $1\frac{1}{2}$  mal so viel Sauerstoff, wie das Oxydul, und bekommt daher den Namen *Sesquioxidul*.

*Elektronegative Oxyde* entstehen aus den Verbindungen des Sauerstoffs mit elektronegativen Grundstoffen, oder aus den Verbindungen von einigen wenigen elektropositiven Oxyden mit mehr Sauerstoff. Man bezeichnet sie, wie schon angeführt wurde, mit dem gemeinschaftlichen Namen *Säuren*.

Dabei ist es jedoch der Fall, dass der erste Oxydationsgrad eines elektronegativen Radicals, wiewohl er sich gegen stärkere elektropositive Oxyde bestimmt elektronegativ verhält, gegen stärkere elektronegative Oxyde elektropositiv wird, wie z. B. die Oxyde des Chroms und Antimons.

Das Benennungsprinzip für die elektronegativen Oxyde oder Säuren ist noch weniger befriedigend, wie das für die Basen. Bei der Begründung dieses Princips kannte man nicht mehr als zwei Säuren von ein und demselben Radical und nannte z. B. beim Schwefel die erste *schweflige Säure*, Acide sulfureux, die zweite *Schwefelsäure*, Acide sulfurique. Aber man entdeckte hernach Säuren, unter der zuerst bekannten niedrigsten, ferner zwischen dieser und der höchsten, und endlich selbst über der zuerst gekannten höchsten, und dadurch entstanden Benennungen wie *unterschweflige Säure*, Un-

*terschwefelsäure, Ueberchlorsäure* (Acide hyposulfureux, Acide hyposulfurique, Acide hyperchlorique). Offenbar erfordert diese Benennungsweise eine Reform.

Wenn sich ein elektropositives Oxyd mit einem elektronegativen in einem solchen Verhältniss verbindet, dass es für jedes Atom Sauerstoff, welches in 1 Atom von dem elektropositiven Oxyd enthalten ist, 1 Atom von dem elektronegativen Oxyd aufnimmt, welche Anzahl von Sauerstoffatomen auch das letztere enthalten mag, so entsteht eine Verbindung, welche *Salz* genannt wird, und welche in diesem relativen Verhältnisse der Bestandtheile als *gerade gesättigt* oder als *neutral* angesehen wird. Das elektropositive Oxyd wird die *Basis des Salzes* und das elektronegative Oxyd die *Säure des Salzes* genannt. Daher kommen die vorhin angeführten Benennungen Basis und Säure, und daher bedienen wir uns häufig der Adjectiva *basisch* und *sauer*, anstatt der gleich bedeutenden aber längeren Worte elektropositiv und elektronegativ.

Wenn Base und Säure in einem solchen Salz an ihren entgegengesetzten Enden der elektrochemischen Scala ungefähr gleich stehen, so heben sie einander ihre elektrochemischen Eigenschaften so vollkommen auf, dass keine von beiden mehr vorwaltet, und dann ist die Verbindung im eigentlichsten Sinn des Worts *neutral* (von dem lateinischen Wort neuter, keins von beiden); aber wenn einer von den Bestandtheilen des Salzes seinem Ende auf der elektrochemischen Scala viel näher steht, als der andere, so bleiben seine Eigenschaften vorherrschend, so dass das Salz basische Eigenschaften behält, wenn die Basis dem + E Ende viel näher, als die Säure dem — E Ende steht; im umgekehrten Fall hat es Eigenschaften der Säure. Wir benutzen jedoch das Wort *neutral* sehr häufig in der zuerst erwähnten ausgedehntern Bedeutung, wenn nämlich 1 Atom Basis verbunden ist mit 1 Atom Säure für jedes Atom Sauerstoff, welches in dem Atom der Base enthalten ist, es mag sich nun in der strengern Bedeutung *neutral* zeigen oder nicht. Bei der allgemeinen Beschreibung der Salze komme ich auf diesen Gegenstand ausführlicher zurück.

Ich habe im Vorhergehenden angeführt, dass die Lehre von der Verbrennung von Lavoisier erforscht worden ist. Ich will hier einige historische Bemerkungen über die Ansichten mittheilen, welche sich über diesen Vorgang in verschie-

denen Zeitperioden geltend gemacht haben. Schon im Jahre 1630 machte Jean Rey, Arzt aus Perigord in Frankreich, die Beobachtung, dass die Metalle Blei und Zinn, wenn sie calcinirt werden, an Schwere zunehmen, und er leitete dieses von absorbirter Luft her\*). Der Engländer Robert Hooke gab nachher im Jahre 1665 in einem Buche, *Micrographia* betitelt, folgende Erklärung von der Verbrennung: »Die Luft, worin wir leben, ist das Auflösungsmittel aller brennbaren Körper. Diese Auflösung (die Verbrennung) geschieht erst, nachdem der Körper erwärmt ist, und die Wirkung der Auflösung bringt die hohe Temperatur hervor, welche wir Feuer nennen. Die Auflösung des brennbaren Körpers geschieht durch einen inhärenten Stoff, welcher der Luft beigemischt wird. Dieser Stoff gleicht demjenigen, der im Salpeter figirt ist, aber es ist nicht dieselbe Substanz. Ein Theil des brennenden Körpers wird in Luft verwandelt und verfliegt, aber ein anderer Theil verbindet sich mit der Luft und bildet ein Coagulum oder einen Niederschlag, wovon einige Theile so leicht sind, dass sie von der Luft entführt werden, aber andere sind gröber und bleiben zurück.« Man sieht, dass Hooke von der Verbrennung gewöhnlicher Brennmaterialien gesprochen, und dass er sich diese weit deutlicher vorgestellt hat, als Viele es nach ihm gethan haben. Sein Landsmann und Zeitgenosse John Mayow, schrieb im Jahre 1674\*\*) über das vermehrte Gewicht des Bleies und Antimons während der Oxydation. Auch er leitete es von einem mit diesen Metallen verbundenen Bestandtheile der Luft her, den er *Spiritus nitro-aëreus* nannte, und er glaubte, dass es sich mit den übrigen Metallen auf dieselbe Weise verhalte. Seine Ideen waren übrigens verworren und mystisch. Robert Boyle suchte zu gleicher Zeit zu beweisen, dass die vermehrte Schwere von fixirtem Feuer herrührte, welches sich mit dem brennbaren Körper verbunden hätte\*\*\*). Um's Jahr 1700 fing Becher, ein deutscher Chemiker, an, die Erscheinung des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde, oder einem Schwefel, herzuleiten. Er nannte

\*) Essai sur la recherche de la cause, par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. à Bazas 1630.

\*\*) Tractatus quinque medico-physici. Oxfort. 1669 et 1674.

\*\*\*) Boyle's Works, Vol. III. pag. 40.

sie *Terra secunda, inflammabilis, pinguis, sulphurea*, und nahm an, dass sie sich in allen brennbaren Körpern finde \*). Sein Schüler Georg Ernst Stahl entwickelte noch mehr diese Idee, nannte diesen Stoff *Phlogiston* (Brennbares), und indem er das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper übersah, welches der Hauptgegenstand der Untersuchungen der englischen Naturforscher gewesen war, erklärte er alle Körper als zusammengesetzt aus Phlogiston und einem eigenen unverbrennlichen Radical. So z. B. bestand nach ihm Schwefel aus Phlogiston und Schwefelsäure, und Eisen aus Phlogiston mit Eisenoxyd. Die Erscheinung des Feuers besteht, nach dieser Theorie, im Entweichen des Phlogistons, worauf das unverbrennliche Radical zurückbleibt. Die Reduction eines Metalloxyds durch ein anderes Metall, oder durch einen brennbaren Körper, geschieht durch das Uebergehen des Phlogistons vom reducirenden zum reducirten Körper. Daher kamen die Benennungen der älteren Chemiker: Phlogisticiren und Dephlogisticiren. Dieses bedeutete Oxydiren, und jenes Reduciren. Stahl sah übrigens das Phlogiston als eine Erde an, und glaubte, dass es Schwere hätte \*\*). Durch diese Hypothese ließen sich jetzt die Erscheinungen bei der Verbrennung mit einiger Wahrscheinlichkeit erklären, und Stahl wurde der Schöpfer einer chemischen Theorie, die sich etwas über ein halbes Jahrhundert erhielt, und welche, bei ihrem Fall, in den besten Chemikern des Zeitalters eifrige Vertheidiger fand. Diese Theorie erlitt jedoch mehrere Einschränkungen, und man sah das Phlogiston zuletzt sogar als den Grundstoff des Feuers an. Einer der älteren Chemiker Schwedens, J. G. Wallerius, suchte diesen Satz zu vertheidigen †). Macquer sah Phlogiston als mit der Materie des Lichts identisch an, weil Salpetersäure, Goldoxyd und Silberoxyd vom Sonnenlichte reducirt werden ††). Sie erlitt außerdem viele, selbst unge-

\*) Bocher's *Physica subterranea*. Lips. 1703.

\*\*) Stahl's *Chymia rationalis, oder gründliche Einleitung zur Chemie*. Leipzig 1720.

†) *De materiali differentia luminis et ignis*. in *Disp. Acad. Fasc. I. N. VIII*. Holmiae et Lipsiae 1780.

††) Macquer's chem. Wörterbuch, I. Aufl. 2. Th. S. 354 und 3. Th. S. 77. u. f.

reimte Veränderungen, welche nicht verdienen angeführt zu werden. Schon im Jahre 1774 hatte Bayen, ein französischer Chemiker, die Bemerkung gemacht, dass Stahl's Lehre nicht auf das Quecksilber angewandt werden könne, dessen Kalk ohne Zusatz von Phlogiston reducirt werde, und dass die Verkalkung des Quecksilbers nicht von einem Verlust an Phlogiston, sondern von seiner Verbindung mit der Luft herrühre, deren Gewicht, zu dem des Quecksilbers gelegt, die Gewichtszunahme verursache, welche das Metall während der Verkalkung erhielt\*). Bayen's Versuche lenkten die Aufmerksamkeit Lavoisier's auf diesen Gegenstand, und schon in demselben Jahre stellte dieser seine ersten Versuche an, um die Einsaugung der Luft während der Verkalkung zu beweisen. Er liefs Zinn in einem großen und luftdicht verschlossenen gläsernen Kolben schmelzen, dessen Gewicht, so wie das des Zinns, er vorher genau bestimmt hatte. Nachdem das Zinn nach drei Stunden sich mit einer dicken Haut von Zinnasche überzogen hatte, liefs er den Apparat abkühlen und wog ihn. Er hatte ganz das nämliche Gewicht wie vorher; aber als er geöffnet wurde, drang die Luft hinein und der Kolben wurde dadurch 10 Gran schwerer als vorher. Ungefähr um dieselbe Zeit hatten Priestley in England und Scheele in Schweden das Sauerstoffgas entdeckt. Ersterer machte seine Entdeckung im Jahre 1776 im Druck bekannt. Scheele zeigte in einer Reihe von vortrefflichen Versuchen die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und erwies die Verschiedenheit des Stickstoffgases, des Sauerstoffgases und des kohlensauren Gases. Er nannte das erste *Aër mephiticus*, das zweite *Aër vitalis* und das letzte *Acidum aëreum*. Im Jahre 1777 gab er in Leipzig in deutscher Sprache seine vortreffliche Abhandlung vom Feuer und der Luft heraus, worin seine Versuche sämmtlich beschrieben waren. Er wagte darin auch eine Theorie von der Verbrennung aufzustellen. Er hatte durch Versuche gezeigt, dass Phosphor, welcher in Sauerstoffgas verbrennt, dieses Gas vollkommen aufnimmt, so dass das Gefäß, worin die Verbrennung geschah, luftleer geworden war, und, unter Wasser geöffnet, sich damit anfüllte. Da also das Gas verschwunden war, so glaubte Scheele, dass es sich mit Phlogiston ver-

\*) Rozier's Journal de Physique. 1774. p. 288. 295.

bunden hätte und in der Form von Licht und Wärme entweichen wäre, und er nahm an, dass die Erscheinung des Feuers eine Verbindung von Phlogiston mit Sauerstoffgas wäre, welches mit mehr Phlogiston Licht gäbe, und mit weniger Wärme erzeugte. Aber bei allen diesen Versuchen hatte Scheele den verbrannten Körper zu wägen vernachlässigt. Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre Scheele gewiss der Urheber der Oxydationstheorie geworden. In demselben Jahre bewies Lavoisier, dass die Verbrennung in einem Einsaugen von Sauerstoffgas bestehe, und dass der Körper nach der Verbrennung so viel mehr wiege, als das verzehrte Sauerstoffgas an Gewicht betrug \*). Im folgenden Jahre zeigte er, dass der Sauerstoff ein Bestandtheil aller Säuren sei, weswegen er ihn *Oxygène* (d. h. Säureerzeuger) nannte, von *ὄξυς*, sauer, und *γενναω*, ich erzeuge; man wusste damals noch nicht, dass der Sauerstoff einen wesentlichen Bestandtheil der Basen ausmacht. Danach veränderte er nun die Benennung: Feuerluft, Lebensluft in *Gas Oxygène* (Sauerstoffgas). Lavoisier's weit umfassender Geist gab der Chemie eine ganz neue Wendung. 1789 gab er seinen *Traité élémentaire de Chimie* heraus; worin die neue Lehre in ihrem ganzen vortrefflichen Zusammenhange dargestellt wurde. Einer der Umstände, weswegen die Oxydationstheorie Gegner fand, war die Ungewissheit, woher das Licht bei der Verbrennung komme. Einige schlugen einen Mittelweg ein, und, indem sie die Oxydationstheorie annahmen, betrachteten sie den Lichtstoff als einen Bestandtheil der brennbaren Körper, und gaben ihm den Namen *Brennbares*, welches bei der Verbrennung sich mit dem Wärmestoffe des Sauerstoffgases verbinde und als Feuer entweiche. Einige, die gar nicht die Oxydation annehmen wollten, erklärten, dass das Phlogiston eine negative Schwere habe, d. h. sich vom Mittelpunkt der Erde zu entfernen strebe, wodurch es die Körper leichter mache, mit welchen es sich verbindet und sie mit ihrer ursprünglichen Schwere zurücklasse, wenn es wieder fortgeht.

Lavoisier und seine Zeitgenossen hatten noch nicht wahrgenommen, dass Feuer auch bei anderen chemischen

---

\*) Mémoire sur la Combustion en général, par A. L. Lavoisier, in den Mém. de l'acad. des sciences de Paris 1777. p. 592 u. f.



Vereinigungen, als bei denen des Sauerstoffs entsteht, mit einem Wort, dass es auch in anderen Fällen, als bei der Verbrennung in der Luft oder in reinem Sauerstoffgas entstehen kann. Die Erklärung der Entstehung des Feuers schien also sehr leicht, besonders da man sie aus der Verbrennung des Phosphors ableitete, dessen Verbindung mit Sauerstoff feuerbeständig ist. Sie glaubten also, dass es von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerstoffgases herrühre.

Einige Jahre später wurde die allgemeine Aufmerksamkeit auf einen, schon lange vorher von Kunkel beschriebenen Versuch gerichtet, dass nämlich ein inniges Gemenge von feinen Kupferspähen und  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichts trockner Schwefelblumen, wenn man es gelinde erhitzt, nach einigen Augenblicken glühend wird, indem sich Kupfer und Schwefel mit einander verbinden. Nachdem dieser Versuch wieder in Erinnerung gebracht war, wurden von vielen Chemikern Versuche angestellt, um darzulegen, wie hier der Sauerstoff auf die Hervorbringung des Feuer-Phänomens einwirkend sein könne. Aber diese Versuche zur Erklärung waren unbefriedigend, und es kamen allmählig neue Erfahrungen hinzu, welche zeigten, dass Feuer auch bei der Verbindung einer Säure mit einer Basis entstehen könne, wenn die Vereinigung auf trockenem Wege geschieht. Da wurde es klar, dass die Entstehung des Feuers dem Verbindungsacte zwischen den Körpern im Allgemeinen angehört. Man leitete es dann davon her, dass die Summe der specifischen Wärme der sich verbindenden Körper größer sei, als die specifische Wärme des daraus neu gebildeten Körpers, daher der Ueberschuss frei werde und Feuer hervorbringen müsse. Man hatte damals noch sehr wenige Untersuchungen über die specifische Wärme der Körper, und die Resultate, die sie gegeben hatten, verdienten im Allgemeinen nicht viel Vertrauen, so dass man damals die Unzulänglichkeit der Erklärung noch nicht einsehen konnte. Aber als die Kenntniss davon durch genauere und weiter ausgedehnte Versuche allmählig bestimmter wurde, zeigte es sich, dass in Fällen, wo die höchste Temperatur hervorgebracht wird, z. B. bei der Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, die specifische Wärme der neuen Verbindung entweder fast eben so groß war, als die der Bestandtheile zusammen genommen, wie dies der Fall ist mit der Kohlensäure, oder

auch selbst gröfser, wie beim Wasser. Nun konnte diese Erklärungsweise nicht mehr als richtig betrachtet werden. Ich habe bei der Lehre von der Elektrizität angeführt, dass wir seitdem vermuthen, die Wärme-Entwicklung rühre von der Neutralisirung der entgegengesetzten Elektricitäten her, aber ich habe dabei auch angeführt, dass diese Erklärung ebenfalls ihre Schwierigkeiten habe. Die Zukunft wird ausweisen, ob sich diese Ansicht mit den, durch eine weiter ausgedehnte Erfahrung gewonnenen Modificationen behaupten kann.

Man kann sagen, dass der Sauerstoff der wichtigste der Grundstoffe in der Natur ist. Die Anzahl von Verbindungen, in welche er nicht eingeht, ist äufserst gering im Vergleich zu der Anzahl und der Gewichtsquantität derer, worin er einen Bestandtheil ausmacht; er beträgt ungefähr die Hälfte vom Gewicht der für uns zugänglichen Theile des Erdballs.

## II. W a s s e r s t o f f.

Der Wasserstoff, darum so genannt, weil er in Verbindung mit dem Sauerstoff Wasser bildet, kann, so wie der Sauerstoff, an und für sich nicht in fester oder tropfbarflüssiger Gestalt dargestellt werden, sondern er bildet eine eigene brennbare Gasart, welche man ehemals *brennbare Luft* nannte. Er findet sich, aufser im Wasser, in allen organischen Körpern, sowohl Thier- als Pflanzenstoffen, und ist folglich einer der am häufigsten vorkommenden Bestandtheile unserer Erdkugel.

Um Wasserstoffgas darzustellen, scheiden wir es aus seiner Verbindung mit dem Sauerstoff, dem Wasser, aus, und zwar kann dies auf mehrfache Weise geschehen; immer aber ist es schwierig, dasselbe vollkommen rein zu erhalten.

Das Wasserstoffgas lässt sich leicht sowohl auf nassem, als auf trockenem Wege darstellen. Die gewöhnlichste Weise, es zu erhalten, besteht darin, dass man Zink in einem Gemische von Wasser und Schwefelsäure auflöst. Das Zink hat zum Sauerstoff großes Vereinigungsstreben; dennoch aber vermag es nicht bei gewöhnlicher Luft-Temperatur denselben dem Wasserstoff im Wasser zu entziehen. Aber wenn das Wasser eine Säure enthält, so wird das Vereinigungsstreben des Zinks zum Sauerstoff, und das der Säure zum Zinkoxyd zusammen-

genommen eine grössere Kraft, wie die ist, worauf die Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff beruht, so dass folglich diese durch jene überwunden wird. Das Wasser wird also zerlegt und sein Wasserstoff in Freiheit gesetzt; da aber dieser in ungebundenem Zustande nur als Gas bestehen kann, so entweicht er aus dem flüssigen Gemische unter Aufbrausen und kann als Gas aufgesammelt werden.

Zu diesem Versuche hat man nur eine Flasche nöthig, die mit einem durchbohrten Korkstöpsel verschlossen wird, durch welchen man luftdicht eine gebogene Glasröhre gesteckt hat, wie Fig. 7. Taf. I. zeigt. Da es aber in den meisten Fällen, wo man dieses Gas zu entwickeln hat, große Bequemlichkeit gewährt, die Schwefelsäure allmählig in kleinen Antheilen hinzufügen zu können, ohne nöthig zu haben den Kork abzunehmen, wodurch atmosphärische Luft in die Flasche dringen und sich dem Wasserstoffgas beimengen würde, so führt man besser noch eine zweite und gerade Röhre durch den Kork, welche bis in die Flüssigkeit taucht, und deren obere Mündung trichterförmig erweitert ist. Fig. 8. A. Taf. I. zeigt die Einrichtung eines solchen Apparats. Durch den Trichter gießt man allmählig die Schwefelsäure hinzu. Natürlicherweise kann kein Theil des Gases durch diese gerade Röhre entweichen, weil ihre untere Mündung von der Flüssigkeit verschlossen ist. Es ist gut, wenn diese Röhre etwas weit, ihre untere Mündung aber verengt ist, wie B. Fig. 8., damit die eingegossene Säure nicht Luftblasen mit sich fortreisse, welche das Gas verunreinigen würden.

Zu Anfang des Versuchs enthalten das Wasser und der damit nicht angefüllte Raum der Flasche atmosphärische Luft, die sich dem Wasserstoffgas beimengt, dasselbe also verunreinigt. Daher darf man die ersten Antheile des Gases, welche diese Luft wegführen, nicht auffangen, wenn man reines Gas haben will. Allein man kann die Gegenwart von Luft in der Flasche gänzlich vermeiden, wenn man diese, nebst der gebogenen Röhre, zu Anfang ganz mit Wasser anfüllt, die Mündung der letztern mit dem Finger luftdicht zuhält, und nun Schwefelsäure durch den Trichter eingießt. Das sich entwickelnde Gas kann nicht entweichen, treibt aber, indem es sich in dem obern Theil der Flasche ansammelt, einen Antheil der Flüssigkeit in der geraden Röhre in die Höhe; auf

welche Weise man fortfährt, bis wenigstens ein Viertel des Inhalts der Flasche mit Gas erfüllt ist. Alsdann öffnet man die gebogene Röhre und verschließt die gerade mit dem Finger, bis aus ersterer das darin enthaltene Wasser ausgeflossen ist. Ohne diese letztere Vorsicht würde hierbei die gebogene Röhre wie ein Heber wirken, und in die Flasche Luft einziehen. Nachher geht die Entwicklung des Gases ohne weiteres Hinderniss vor sich.

Indem sich das Zink auflöst, erhitzt sich die Flüssigkeit allmähig, wodurch die Gasentwicklung sehr beschleunigt wird. Endlich tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Wasser in der Flasche mit schwefelsaurem Zinkoxyd gesättigt ist, und dieses beim Erkalten desselben herauskrystallisirt. Wenn die Flüssigkeit anfängt, concentrirt zu werden, lohnt es sich nicht mehr der Mühe, noch weiter Säure hinzuzufügen; es ist dann besser, sie mit einem frischen Gemische von Wasser und Säure zu wechseln.

Das Wasserstoffgas kann über Wasser oder über Quecksilber aufgefangen werden. Nur bei Anwendung von destillirtem Zink ist es als einigermaßen rein zu betrachten. Das gewöhnliche käufliche Zink enthält Arsenik und etwas Schwefel, und liefert ein durch Arsenik- und Schwefel-Wasserstoffgas verunreinigtes und dadurch unangenehm riechendes Gas. Die Gegenwart des Arseniks erkennt man, wenn man das Gas durch eine, an einer Stelle schwach glühende, Glasröhre leitet, in der sich alsdann, nach einer halben Stunde, gleich hinter der glühenden Stelle, ein schwarzer Ueberzug von Arsenik bildet. Die Gegenwart des Schwefels entdeckt man, wenn man den Gasstrom auf ein, mit der verdünnten Auflösung von basischem essigsauern Bleioxyd getränktes Stückchen Leinwand leitet, welches, durch Bildung von Schwefelblei, anfangs gelblich, dann roth und zuletzt schwarz wird. Von diesen fremden Einmengungen kann man das Wasserstoffgas befreien, wenn man es zuvor durch zwei hinter einander befindliche Röhren leitet, wovon die erste ein mit Quecksilbersublimat- (Quecksilberchlorid-) Auflösung getränktes, zusammengewickeltes Stück Leinwand, und die zweite kleine Stücke von Kalihydrat enthält. Das Arsenikwasserstoffgas wird in der ersten, und das Schwefelwasserstoffgas in der zweiten Röhre absorhirt.

Zur Bereitung des Wasserstoffgases pflegt man auch zu-

weilen Eisen, statt Zink, in Schwefelsäure aufzulösen. Da aber das Eisen stets Kohle enthält, so ist das auf diese Weise erhaltene Gas auch stets mit einem Kohlenwasserstoff, der ein stinkendes, sehr flüchtiges Oel ist, verunreinigt. Aus Stabeisen erzeugt es sich in geringerer Menge; aber Stahl, und namentlich Gusseisen, erzeugen es in solcher Menge, dass man es aufsammeln kann, indem man den Wasserstoffgasstrom durch Alkohol leitet, welcher sich nachher beim Vermischen mit Wasser trübt und den ölartigen Körper allmähig absetzt.

Auf trockenem Wege wird das Wasserstoffgas auf die Weise erhalten, dass man die Dämpfe von Wasser, welches in einem geeigneten Gefäße, z. B. in einer kleinen Retorte, in stetem Kochen erhalten wird, durch ein mit Drehspähnen von Schmiedeeisen gefülltes und zwischen Kohlen glühendes Rohr leitet. In Ermangelung von Drehspähnen kann man auch kleine Stifte anwenden, wenn sie mit Salzsäure von der Oxydhaut, mit der sie gewöhnlich umgeben sind, vorher gut gereinigt wurden; die Säure wird mit Wasser abgewaschen und die Stifte schnell in der Wärme getrocknet. Es ist zwar keine vortheilhafte Darstellungsweise dieses Gases, aber der Versuch verdient darum erwähnt zu werden, weil er eine sehr einfache Vorstellung von der Zersetzung des Wassers in seine beiden Bestandtheile gibt, und hierbei durch die Temperatur bewirkt wird, was bei der vorhergehenden Darstellungsart die Gegenwart der Säure thut. Das Rohr, dessen man sich bedient, kann entweder ein Porzellanrohr sein, oder noch einfacher ein Flintenlauf, der durch einen länglichen Ofen gelegt wird, in dem er glühend gemacht werden kann. In das eine Ende des Rohrs befestigt man, mittelst eines Korks, den Hals einer halb mit Wasser angefüllten Retorte, und in das andere Ende eine Gasleitungsröhre. Sobald der Flintenlauf bis zum vollen Glühen erhitzt ist, bringt man das Wasser in der Retorte zum Kochen, welches nun in Gasgestalt über das glühende Eisen streichen muss, und dabei von demselben auf die Weise zersetzt wird, dass sich sein Sauerstoff mit dem Eisen verbindet, und sein Wasserstoff als Gas entweicht. Hat man das Eisen vor dem Versuche gewogen und wägt es nachher in dem oxydirten Zustande wieder, so findet man, dass es an Gewicht zugenommen hat, und diese Gewichtszunahme entspricht der Menge des entwickelten Wasserstoffgases in dem

Verhältniss, wie Sauerstoff und Wasserstoff im Wasser enthalten sind.

Das Wasserstoffgas hat folgende Eigenschaften: bei völliger Reinheit ist es geruchlos; so erhält man dasselbe, wenn man ein Amalgam von Kalium und Quecksilber mit Wasser übergießt, in welchem Falle sich das Kalium auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser oxydirt. Setzt man aber dem Wasser eine Säure oder auch Salmiak zu, was die Gasentwicklung beschleunigt, so nimmt das Gas sogleich denselben Geruch an, den es bei seiner Entwicklung aus verdünnten Säuren mit destillirtem Zink bekommt. Dieser Geruch kann daher nicht dem Wasserstoffgase selbst angehören, sondern muss von anderen aufgelösten Stoffen herrühren.

Sein specifisches Gewicht verhält sich zum specifischen Gewichte der Luft wie 0,0688 bis 0,0689: 1,000, nach Wägungen, die ich in Gesellschaft mit Dulong angestellt habe. Früher hatte man sein eigenthümliches Gewicht zu 0,073 gefunden. Das Wasserstoffgas bricht die Lichtstrahlen  $6\frac{1}{2}$  mal stärker, als die atmosphärische Luft, oder genauer: sein Brechungsvermögen verhält sich zu dem der atmosphärischen Luft wie 6,61436: 1,00000.

Die specifische Wärme des Wasserstoffgases ist mit der der Luft gleich, wenn man sie zu gleichen Volumen vergleicht; vergleicht man sie aber zu gleichen Gewichten, so verhält sich die des Wasserstoffgases zu der der Luft = 14,535: 1,000. Mit einem gleichen Gewichte Wasser verglichen, verhält sich die specifische Wärme des Wasserstoffgases = 3,88: 1,00.

Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist 6,2398. Es wird mit H bezeichnet. Allein der Wasserstoff hat eine überwiegende Neigung, sich in paarigen Atomen mit anderen Körpern zu vereinigen, und mit völliger Sicherheit kennt man noch keinen Fall, wo er sich mit ihnen in ungeraden Zahlen verbindet. Sein doppeltes Atomgewicht ist = 12,4795 und dessen Symbol H.

Einige Chemiker, namentlich englische, nehmen das doppelte Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit an, aus folgenden Gründen: 1) weil sie das Wasser als aus einer gleichen Atomenanzahl beider Elemente zusammengesetzt betrachten; 2) weil das Atomgewicht des Wasserstoffs von allen das niedrigste sei; und 3) weil sie vermuthen, die Atomgewichte aller übrigen

Körper seien gerade **Multipla** vom doppelten Atomgewicht des Wasserstoffs. Sehr viele nähern sich diesem Verhältniss, z. B. das des Sauerstoffs, welches, mit dem des Wasserstoffs, als Einheit, verglichen, 8,013 ist, was jene Chemiker gerade zu 8 annehmen. Am Schlusse der unorganischen Chemie werde ich indessen zeigen, dass dieses gerade multiple Verhältniss nicht von der Erfahrung bestätigt wird, so weit wenigstens die Genauigkeit bei den Analysen bis jetzt kommen konnte. Ausserdem scheint der Umstand, dass alle einfachen beständigen Gase bei gleichem Volumen, gleicher Temperatur und gleichem Druck eine gleiche spezifische Wärme haben, einen Beweis zu enthalten, dass sie auch eine gleiche Anzahl von einfachen Atomen enthalten müssen.

Das Wasserstoffgas ist leicht entzündlich und brennbar und bei seiner Verbrennung wird Wasser gebildet. Dabei entbindet es, nach Despretz, so viel Wärme, als nöthig wäre, um das 315,2fache seines Gewichts Eis von 0° Temperatur zu schmelzen. Hält man an die Mündung einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche einen brennenden Körper, so entzündet es sich und brennt mit einer schwachen, beim Tageslicht kaum sichtbaren Flamme zur Oeffnung der Flasche heraus. Diese Flamme ist völlig weiss, wenn das Gas völlig rein war, ausserdem ist sie bald bläulich, bald grün u. s. w. Mischt man das Wasserstoffgas in der Flasche mit atmosphärischer Luft und zündet es an, so verbrennt es auf einmal mit einem kleinen Knalle. Wenn man der Oeffnung einer Röhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, ein brennendes Licht nähert, so entzündet sich das Gas und brennt am Ende der Röhre mit einer kleinen, schwach leuchtenden Flamme.

Wenn eine 8 bis 12 Zoll lange und 1 bis 2 Linien im Durchmesser weite Glasröhre an dem einen Ende zu einer feinen Spitze aus gezogen, das andere Ende aber mittelst eines gut schliessenden Korkes in den Hals einer Flasche eingepasst wird, aus welcher durch Eisen oder Zink mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt wird, und man dann das Gas am Ende der Röhre anzündet\*), so entsteht ein star-

\*) Dabei ist zu erinnern, dass das Gas nicht sogleich entzündet werden darf, weil sonst durch die in der Flasche enthaltene, mit dem Gase vermischte atmosphärische Luft eine Explosion entsteht, welche die Glasröhre ge-

ker Ton wie von einer Glasharmonika, sobald man einen kleinen, wohlgetrockneten Glascylinder (wie Fig. 9. Taf. I.) oder in Ermangelung dessen eine enge und lange Flasche über die Oeffnung hält; und dieser Ton wird tiefer oder höher, je nachdem der Cylinder tiefer oder höher gehalten wird. Dieser Cylinder braucht am obern Ende gar nicht verschlossen zu sein, nur darf er keine zu weite Oeffnung haben. Dieses Phänomen hat man die *chemische Harmonika* genannt. Die Ursache dieser Erscheinung ist lange unbekannt gewesen, oder unrichtig erklärt worden, bis neuerlich Faraday durch interessante Versuche bewiesen hat, dass sie von einer Reihe kleiner Explosionen herrührt, die so dicht auf einander folgen, dass sie einen zusammenhängenden Ton hervorbringen. Wenn die Flamme zu tönen anfängt, sieht man sie sich verlängern oder nach der Länge ausdehnen, als ob sie durch einen schnell aufsteigenden Luftstrom über die Oeffnung der Glasröhre hinausgetrieben würde; dabei mengt sich die Luft mit dem Gase dergestalt, dass das Gemenge, wenn es etwas höher hinauf kommt, wo die Flamme brennt, mit einer kleinen Verpuffung verbrennt, ganz so, wie es bei einem Flammenfeuer der Fall ist, wenn man heftig darauf bläst, nur dass der Ton, welcher in diesem Falle entsteht, von jenem verschieden ist. Eine nothwendige Bedingung zum Gelingen dieses Versuches ist, dass die Oeffnung der Röhre eng, und die Gasentwicklung bis zu einem gewissen Grade schwach sei; denn so lange das Gas mit einer starken Flamme brennt, entsteht kein Ton.

Mengt man zwei Mafstheile Wasserstoffgas in einer Flasche mit einem Mafse Sauerstoffgas und zündet das Gemenge an, so entsteht ein starker Knall. Man hat daher dieses Gemenge *Knall-Luft* genannt. Die Flasche muss bei diesem Versuche mit einem Handtuche umwickelt werden, weil sie möglicherweise zerschmettert werden könnte. Wenn man an die Oeffnung einer feuchten Ochsenblase einen metallenen Hahn befestiget, und dieselbe darauf mit Knall-Luft füllt, so kann man mittelst einer, in den Hahn gesteckten kleinen Thonpfeife Seifenblasen bilden, die in der Luft, wegen der gröfsern

---

waltesam herauswirft und dadurch Schaden verursachen kann. Man muss daher die Entwicklung des Gases eine Weile abwarten, ehe man es anzündet.



Leichtigkeit des in ihnen eingeschlossenen Wasserstoffgases, in die Höhe steigen, und beim Berühren mit der Lichtflamme oder einem brennenden Spahne sich entzünden und mit einem starken Knalle verbrennen. Schmilzt man gewöhnliches Harz mit ein wenig Terpentin oder Talg zusammen, damit es weniger hart und spröde wird, so kann man es, wenn die Thonpfeife so warm ist, dass es nicht daran erstarrt, damit ausblasen und die mit Knall-Luft gefüllten Blasen abfallen lassen, und auf der flachen Hand auffangen, so dass man sie nun hinlegen kann, wohin man will. Behält man sie auf der Hand, so können sie darauf angezündet werden, ohne dass dabei irgend ein unangenehmes Gefühl in der Hand erregt wird. Aber das Experiment erfordert einige Uebung, ehe es glückt. Bläst man auf die Oberfläche des Seifenwassers eine große Menge kleiner Blasen zu einer Masse auf und zündet sie an, so entsteht ein so starker Knall, dass auf längere Zeit das Gehör betäubt wird. Es versteht sich von selbst, dass man bei diesem Versuche die Oeffnung des Pfeifenrohrs vor der Berührung des Feuers in Acht nehmen muss, weil sich sonst die Entzündung bis in die Blase selbst fortpflanzen würde.

Wenn man die Oeffnung einer mit Knall-Luft gefüllten Blase mit einem Korke verschlossen und in diesen zwei Glasröhren luftdicht eingesetzt hat, durch welche zwei mit Wachs oder Siegelack eingeschmelzte Stahldrähte in die Blase geführt, und unten so gebogen sind, dass ihre Enden nur eine halbe oder ganze Linie von einander abstehen, wie in Fig. 10. Taf. I.; so kann man die Knall-Luft durch einen elektrischen Funken, von beliebiger Entfernung aus, entzünden. Man kann die Blase im Freien, z. B. an einen Baum, aufhängen, und feine Messingdrähte von den in die Glasröhren eingeschlossenen Stahldrähten in das Zimmer leiten, wo die Elektrisirmaschine steht. Leitet man den einen dieser Drähte zur äufsern Belegung einer geladenen Flasche, und berührt den Knopf mit dem andern Drahte, so wird die Flasche durch die Messingdrähte entladen, so dass ein kleiner Funken zwischen den Enden der Stahldrähte innerhalb der Blase überspringt und das Gas augenblicklich entzündet, welches mit einem starken Knalle verbrennt. Es bildet sich dabei eine stark leuchtende Feuermasse von der Größe und Gestalt der Blase, die besonders im Dunkeln ein sehr schönes Phänomen darbietet.

Schon der einfache elektrische Funke entzündet das Wasserstoffgas, wie wir z. B. an der elektrischen Pistole sehen. Dieses Instrument kann ganz einfach aus Holz in Gestalt einer Kanone oder Haubitze, wie Fig. 11. Taf. I., gemacht werden; in der Mitte derselben bringt man zwei einander gegenüberstehende Eisendrähte an, die sich auswendig in kleinen Bleikugeln endigen. Hält man nun an die eine dieser Bleikugeln den Finger, und nähert die andere dem Conductor einer Elektrirmaschine oder dem Deckel eines Elektrophors, so springt der Funke innerhalb der Kanone zwischen den Drähten über. Um die Kanone mit Gas zu füllen, hält man sie umgekehrt über die Oeffnung einer Flasche, in welcher man aus Eisenfeilspähnen und verdünnter Schwefelsäure das Gas entwickelt, und verkorkt sie dann schnell. Wenn man nun den elektrischen Funken durchgehen lässt, so entzündet sich das Gas, und treibt den Pfropf mit einem Knalle und einer kleinen Flamme heraus. Bisweilen geschieht keine Entzündung, weil man die Kanone bei der Füllung zu lange über der Oeffnung der Flasche gelassen hat, und sie daher blofs Wasserstoffgas enthält; dann darf man nur in die Oeffnung derselben blasen, wonach der Funke wieder zünden wird, weil dem Wasserstoffgas dadurch wiederum der zum Verbrennen nöthige Sauerstoff beigemengt wird.

Ein anderes Instrument zur Entzündung des Wasserstoffgases durch den elektrischen Funken ist die *elektrische Lampe*, deren Beschreibung man im letzten Theile Artikel: *Lampe*, finden wird.

Ein schöner Versuch, welcher die leichte Verbrennlichkeit und zugleich die gröfsere Leichtigkeit des Wasserstoffgases gegen die Luft beweist, ist folgender. Eine tubulirte Glasglocke wird über Wasser mit Wasserstoffgas gefüllt, und alsdann die Glocke allmählig so weit emporgehoben, dass ihr Rand im Wasserspiegel steht. Der Hals der Glocke wird hierauf geöffnet und das Gas angezündet. Es brennt mit schwacher Flamme aus der Oeffnung fort; sobald man aber die Glocke aus dem Wasser heraushebt und dadurch Luft Zutreten lässt, so steigt das Wasserstoffgas aus der obern Oeffnung heraus, und brennt da mit einer 5 bis 8 Zoll hohen Flamme, die nach einigen Augenblicken mit einem Knalle verlöscht, ohne Schaden für die Glocke. Dieser Knall entsteht daher, dass die Luft, indem

wie das Wasserstoffgas austreibt, sich nach und nach mit der untern Schicht desselben vermischt und eine Art Knall-Luft bildet, die sich bei der Annäherung an die Flamme entzündet und auf einmal abbrannt. Der Schall bei allen diesen Versuchen rührt davon her, dass das Wasser, welches durch die Verbrennung beider Gase entsteht, erhitzt und zu einem weit größern Volumen, als die Gase einnahmen, ausgedehnt, aber auch augenblicklich wieder abgekühlt wird, und dadurch einen leeren Raum bildet, den die Luft gewaltsam wieder ausfüllt. Er wird also ganz auf dieselbe Weise erzeugt; wie der Knall, welcher entsteht, wenn man den Deckel eines gut verfertigten Federköchers schnell abzieht.

Gleichwie man Wasserstoffgas in der Luft oder in Sauerstoffgas brennen lässt, eben so kann man auch Luft oder Sauerstoffgas in Wasserstoffgas brennen lassen. Man füllt eine größere Flasche mit Wasserstoffgas, zieht sie mit nach unten gerichteter Oeffnung heraus, und zündet das Gas in der Oeffnung an, wo es dann fortfährt, gleichsam eine brennende Scheibe zu bilden. Man führt jetzt ein Glasrohr in die Flasche ein, aus welchem Luft oder Sauerstoffgas durch gelinden Druck auströmt, und welches an einer gewissen Stelle mit einem Kork umgeben ist, mit dem die Oeffnung der Flasche lose verschlossen werden kann. Das Sauerstoffgas oder die Luft fängt dann Feuer von der Flamme in der nach unten gerichteten Oeffnung der Flasche, und fährt bei der Hinaufführung des Rohrs in der Flasche zu brennen fort, ganz so, wie wenn Wasserstoffgas in der Luft oder in Sauerstoffgas brennt. Der Kork löscht dabei die Flamme in der Oeffnung der Flasche aus, aber er darf nicht so dicht schliessen, dass er das Herandrängen eines Theils von dem Gase verhindert, wenn es durch die Flamme an der Mündung des Rohrs erhitzt wird. Der Versuch zeigt eigentlich nichts mehr, als dass das Feuer oder die Flamme in der Berührungsfläche der Gase entsteht, und dass es ganz gleichgültig ist, welches von beiden Gasen dem andern durch das Rohr zugeführt wird.

Man hat angegeben, dass beim Zusammenpressen von Knall-Luft, z. B. mit der Compressionspumpe einer Windbüchse, so viel Wärme aus dem Gase entwickelt werde, dass das Gemisch sich dadurch entzünde, mit einem Knalle verbrenne, und das Gefäß zersprengt. Geschieht aber das Zusammen-

pressen langsam, so dass der Compressions-Apparat wieder abkühlen kann, wenn er warm zu werden anfängt, und besonders, wenn man zuerst das Wasserstoffgas hineinbringt, so lassen sich diese Gase ohne alle Gefahr comprimiren. Nach Versuchen von Lenz verträgt das Gemisch, ohne Gefahr seiner Entzündung, 100 Atmosphären Druck, und nach Versuchen von Degen bis zu 160 Atmosphären Druck, ohne dass es durch bloße Compression entzündet wird. Dieser Umstand hat Veranlassung zur Erfindung eines merkwürdigen chemischen Instruments, des Newmann'schen *Gebläses*, gegeben, welches ich im letzten Theil, Artikel: *Gasbehälter*, näher beschrieben habe. In diesem Instrumente wird das Knallgas zusammengedrückt, und dann durch ein ganz feines Rohr herausgelassen und an der Mündung desselben angezündet. Hier brennt es nun fort unter Erzeugung der größten Hitze, welche sich durch Kunst nur hervorbringen lässt, so dass fast alle Körper, die man in die Flamme bringt, schmelzen oder verflüchtigt werden. Wenn das Rohr fein und enge genug ist, besonders dann, wenn man das Gas, ehe es in das Ableitungsrohr tritt, erst durch ein weiteres, mit runden Scheiben von feinem Metall-Gewebe einen Zoll lang ausgefülltes Rohr streichen lässt, so kann das Verbrennen des Gases nicht rückwärts wirken, weil die Gase durch die Metalle so abgekühlt werden, dass der Versuch ohne alle Gefahr vorgenommen werden kann. Verabsäumt man aber diese Vorsichts-Maßregeln, so kann der Behälter, worin das Gas eingeschlossen ist, mit einem furchtbaren Knalle zertrümmert und das Leben des Experimentators in Gefahr gesetzt werden.

Hat man Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in getrennten Gasbehältern, deren Ableitungsröhren so eingerichtet sind, dass die Gase dadurch in gehöriger relativer Menge ausströmen, und dass sie sich beim Ausströmen vermischen, so erhält man, wenn sie angezündet werden, eine schwach leuchtende Flamme, aber von einer außerordentlich hohen Temperatur. Leitet man diese Flamme gegen einen Kegel von gebranntem Kalk, dessen Spitze gegen die Flamme gerichtet ist, so wird der Kalk so leuchtend, dass das Auge den Lichtschein nicht zu ertragen vermag. Diese Licht-Entwicklung hat nach dem Erfinder den Namen Drummond's Licht erhalten. Es wird von ihm zu Signalen auf der See empfohlen, und ist bei Nacht auf un-

glaublich weite Entfernungen sichtbar. Späterhin ist es als Erleuchtungsmittel für Lampen-Mikroskope angewendet worden, wobei seine Wirkung durch die öffentlichen Vorstellungen, die man in allen Ländern damit giebt, allgemein bekannt geworden ist.

Aber auſser dem Einfluss, welchen Wärme auf die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff ausübt, besitzen auch noch verschiedene feste Körper das Vermögen, sie durch ihren katalytischen Einfluss zu vereinigen, wie ich schon vorhin angeführt habe. Ich will hier die Erfahrungen zusammenstellen, welche man darüber gesammelt hat, ungeachtet mehrere von den Körpern, welche dabei wirksam sein können, noch nicht beschrieben worden sind.

Wir haben gesehen, dass Platin diese Eigenschaft in einem sehr hohen Grade besitzt, wenn es sich in einem gewissen fein vertheilten Zustande befindet. Aber in dem compactern Zustande, worin das Platin durch Schmelzen erhalten wird, hat es viel von ihr verloren. Lässt man z. B. Wasserstoffgas gegen einen Platindraht in der Luft ausströmen, so tritt keine Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft ein. Aber hat der Draht nur eine Wärme von  $+ 50^{\circ}$ , so wird er in wenig Augenblicken glühend durch die Wärme, welche sich bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff an der Oberfläche des Drahts entwickelt. Zuletzt entzündet sich das Gas mit Flamme, worauf der Draht erkaltet, weil dann die Wärme-Entwickelung unmittelbar in der Gasflamme geschieht.

Befindet sich dagegen das Platin in dem fein zertheilten Zustande, worin es durch gelindes Glühen des Platinsalmiaks erhalten wird, und in welchem Zustande man es *Platinschwamm* zu nennen pflegt, oder wird das Platin aus seiner Auflösung durch Reduction mit Zink ausgefällt, so übt es seinen katalytischen Einfluss auf das Wasserstoffgas auch bei einer grossen Anzahl von Graden unter dem Gefrierpunkte aus. Man braucht nur eine sehr kleine Portion von dem Platinschwamm mit einer kleinen Zange vor die Oeffnung eines Rohrs zu halten, durch welches Wasserstoffgas ausströmt, so wird das Platin augenblicklich glühend, und im nächsten Augenblick entzündet sich das Gas vor der Oeffnung des Rohrs mit Flamme. Lässt man Wasserstoffgas in ein Glas ausströmen, auf dessen

Boden man ein wenig Platinschwamm gelegt hat, so geräth dieser in's Glühen und die Innenseite des Glases beschlägt sich mit Dämpfen von dem Wasser, welches dabei gebildet wird. Der Platinschwamm verliert in der Luft allmählig seine katalytische Kraft, und er kann zuletzt ganz unwirksam werden. Dies scheint davon herzurühren, dass er, gerade durch dieselbe Kraft, fremde Stoffe aus der Luft auf sich condensirt. Ist z. B. die Luft in einem Zimmer mit Rauch gemischt, so wird der Platinschwamm in wenigen Stunden ganz unwirksam, aber er bekommt seine Kraft durch gelindes Ausglühen wieder, wodurch der fremde Ueberzug verbrannt, oder durch Waschen mit Salpetersäure oder mit Ammoniak, wodurch derselbe aufgelöst und weggeführt wird. Diese Umstände sind jetzt allgemein bekannt geworden, seitdem man sich desselben allgemein als Feuerzeug bedient. (S. im letzten Bande den Artikel *Lampe*, elektrische).

Hierbei findet jedoch ein bemerkenswerther Umstand statt, welcher von Faraday angegeben worden ist, dass nämlich das auf trockenem Wege entwickelte Wasserstoffgas sich nicht durch den Einfluss des Platins mit Sauerstoff verbinden lässt, wenn gleich es sich sowohl durch den elektrischen Funken, als auch mit der Flamme eines brennenden Körpers entzünden lässt. Diese Ungleichheit in den Eigenschaften des auf trockenem und des auf nassem Wege entwickelten Wasserstoffgases scheint zwei verschiedene allotropische Modificationen auszuweisen.

Die Eigenschaft, das Wasserstoffgas mit dem Sauerstoffgas zu vereinigen, kommt jedoch nicht ausschliesslich dem Platin zu, aber dieses Metall scheint dieselbe in einem höhern Grade als irgend ein anderer Körper zu besitzen. Thénard und Dulong haben gezeigt, dass die Metalle Palladium, Rhodium und Iridium sie in fast gleichem Grade wie Platin haben, und ihre Oxyde behalten ebenfalls die Eigenschaft dieser Metalle, aber auf eine solche Weise, dass, wenn das Oxyd von dem Wasserstoffgase getroffen wird, sich dieses zuerst unter Feuererscheinung auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Oxyde oxydirt, so dass dieses zu Metall reducirt wird; und ist das Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas vermischt, so fahren diese fort sich zu verbinden, nach ungleichen Umständen entweder langsamer unter schwachem Glühen, oder auf ein Mal mit Explosion;

andere Metalle dagegen, z. B. Gold, Nickel und Osmium, in geringerem Grade, so dass sie entweder bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft die Vereinigung der Gase veranlassen, ohne glühend zu werden, oder bis zu einem gewissen Grade erwärmt werden müssen, ehe diese Wirkung eintritt, was aber dann mit Energie geschieht. Auch nichtmetallische starre Körper, z. B. Kohle, Bimstein, Bergkrystall, Porzellan, Glas, haben alle die Eigenschaft, bei einer Temperatur unter  $+350^{\circ}$ , die Vereinigung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zu Wasser zu determiniren, jedoch ohne dadurch glühend zu werden, und ohne dass sich das Gas dadurch entzündet. Sie müssen dabei in Pulverform angewendet werden, und je scharfkantiger das Pulver ist, um so mehr Wasser wird unter übrigens gleichen Umständen gebildet. Flüssige Körper, z. B. Quecksilber, scheinen diese Eigenschaft bei Temperaturen unter  $+350^{\circ}$  nicht zu haben. Diese gröfsere Entzündlichkeit, in Berührung mit gewissen festen Körpern, ist auch nicht allein dem Wasserstoffe eigenthümlich, sondern allen anderen brennbaren Gasen, obgleich keines von denen, die bis jetzt versucht wurden, diese Erscheinung so leicht hervorbringt, als das Wasserstoffgas. Sogar brennbare Körper scheinen, durch eine innige Mischung mit anderen, weniger brennbaren einen höhern Grad von Entzündlichkeit zu erlangen, als wenn sie unvermengt sind \*).

\*) Um die Resultate von Thénard's und Dulong's Versuchen über die katalytische Anzündung des Wasserstoffgases zusammen an einer Stelle mittheilen zu können, will ich hier die wichtigsten Einzelheiten dieser Untersuchung anführen. Mit Wasserstoffgas allein findet keine Temperatur-Erhöhung statt, und ist es mit einer geringen Menge Sauerstoffgas vermengt, so wird zwar die Temperatur des Platins erhöht und Wasser gebildet, aber das Gas nicht entzündet. Wird der Platinschwamm einer sehr starken Weifsglühhitze ausgesetzt, wodurch er dichter wird, so verliert er das Vermögen mit Wasserstoffgas glühend zu werden, veranlasst aber dennoch eine langsame Wasserbildung, aber ohne dadurch erhitzt zu werden. Diese Eigenschaft beruht nicht allein auf der Zertheilung des Metalles, sondern auch auf einer gewissen Beschaffenheit seiner Oberfläche, welche sich durch Aussetzen an die Luft allmählig verliert. Thénard und Dulong haben, um dies auszumitteln, das Verhalten des Platins bei verschiedenen Formen untersucht. Ein Platindrakt von  $\frac{1}{20}$  Millimeter Durchmesser, und zu einer Spirale von 100 Umwindungen gewunden, hatte, als sie eben gemacht war, keine Wirkung auf einen Strom von Wasser-

Der Wasserstoff kann sich mit dem Sauerstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen verbinden. Das erste Oxyd des-

stoffgas bei gewöhnlicher Temperatur der Luft; aber bei  $+ 300^{\circ}$  determinirte er die Oxydation des Wasserstoffgases. Wurde er dagegen mehreremal hinter einander geglüht, nachdem er jedesmal wieder erkaltet war, so hatte er um so viel gewonnen, dass er bei  $+ 50^{\circ}$  bis  $+ 60^{\circ}$  auf das Gas zu wirken anfing. Wurde er nun in Salpetersäure gelegt, darauf mit Wasser abgewaschen und bei  $+ 500^{\circ}$  getrocknet, so erlangte er das Vermögen, sich in einem Strome von Wasserstoffgas zu erhitzen, und wurde glühend, wenn der Strom stark war. Schwefelsäure und Salzsäure wirkten ähnlich, aber schwächer. Der Draht behielt diese Eigenschaft nur einige Stunden lang an der freien Luft, 24 Stunden lang aber in einem verschlossenen Gefässe. Die Beschaffenheit des Gefässes hat darauf keinen Einfluss. Der Draht verlor diese Eigenschaft innerhalb 5 Minuten, wenn er, an einer Handhabe von Lack befestigt, in isolirtes Quecksilber getaucht wurde. Ein starker Strom von feuchter oder trockner atmosphärischer Luft, von Sauerstoffgas, Wasserstoffgas oder kohlenstoffsaurem Gas, zerstörte dieselbe in gleicher Zeit. Kali, Natron und Ammoniak entzogen dem Draht diese Eigenschaft nicht. Sie erregten sie sogar wieder bei einem Drahte, welcher sie durch die angeführten Behandlungen mehreremal erlangt und wieder verloren hatte. *Feilspähe von Platin*, erhalten durch eine Feile von mittlerer Feinheit, hatten im ersten Augenblicke, als sie abgefeilt waren, die Eigenschaft, unmittelbar auf den Wasserstoffgas-Strom zu wirken, sie nahm aber bei ihnen beständig ab, und hörte nach einer oder einigen Stunden ganz auf. Gelinde Glühung, oder noch besser Behandlung mit Salpetersäure, erweckte sie wieder, und, in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, behielten sie dieselbe dann mehrere Tage lang. Darauf geblasene Luft zerstörte sie, ohgleich weniger schnell als beim Drahte. Unter Wasser abgefeilt, waren die Platinspähe ganz ohne Wirkung. *Feine Blätter von Platin* (solche wie Blattgold) hatten im ersten Augenblicke, als sie geschlagen waren, das Vermögen, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, auf das Wasserstoffgas zu wirken, verloren es aber innerhalb weniger Minuten. Sie nahmen es wieder in hohem Grade an, als sie in einem bedeckten Tiegel geglüht wurden, und behielten es, wenn sie in einem bedeckten Gefässe aufbewahrt wurden, mehr als 24 Stunden lang; blieben sie an der Luft, so verloren sie es zugleich mit dem Verschwinden der durch das Zusammendrücken im Tiegel entstandenen Falten, und neues Zusammenknittern stellte es nicht wieder her. *Platinschwamm* behielt diese Eigenschaft länger als die vorigen an offener Luft, wovon wahrscheinlich seine Textur, welche die inneren Theile vor dem ungehinderten Einflusse der Luft schützt, die Ursache ist. Gelindes Glähen, oder Behandlung mit Salpetersäure, stellt wieder her, was er verloren hat. Eintränkung von Wasser, Zublasen von Wasserdämpfen schwächen nicht sein Vermögen, und Zublasen von feuchter Luft verminderte es nicht mehr als trockene Luft. *Platinpulver*, erhalten von Platinsalmiak, der vor dem Glähen mit Kochsalz zusammengerieben war, hatte dieselbe Eigenschaft



selben ist das Wasser, welches aus 2 Volumen oder Atomen Wasserstoff und 1 Volumen oder Atom Sauerstoff, oder, dem Gewichte nach, aus 88,91 Theilen Sauerstoff und 11,09 Theilen Wasserstoff besteht. Das zweite Oxyd gehört zu derjenigen Classe von oxydirten Körpern, die wir Superoxyde nennen, und besteht aus 1 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff oder, dem Gewicht nach, aus 94,13 Theilen Sauerstoff und 5,87 Theilen Wasserstoff. Ich werde beide unter dem Artikel: *Wasser*, beschreiben.

Die geringe Schwere des Wasserstoffgases gab Anlass zu den Luftschiffahrts-Versuchen, oder der Aëronautik. Lange schon pflegte man, zur Belustigung, mit Wasserstoffgas gefüllte Seifenblasen in der Luft emporsteigen zu lassen, bis es endlich den Gebrüdern Stephan und Joseph Montgolfier, Eigenthümern einer Papiermühle zu Annonay in Frankreich, gelang, durch erhitze Luft eine kleine aërostatische Maschine aufsteigen zu lassen. Sie schrieben aber das Aufsteigen des Ballons weniger der erhitzten und dadurch specifisch leichter gewordenen Luft, als vielmehr einer eigenen leichtern Gasart zu, welche sich durch das Verbrennen aus gekämmter Wolle entwickeln sollte, die sie mit dem Brennmaterial vermengten. — Professor Charles in Paris liefs den ersten mit Wasserstoffgas gefüllten Ballon aufsteigen, und Pilâtre de Ro-

---

wie der Platinschwamm. Platinpulver, durch Zink aus einer Auflösung von Platin gefällt, hatte diese Eigenschaft in höherm Grade und behielt sie beständiger als irgend ein anderes Platinpräparat. *Palladium*, *Rhodium* und *Iridium*, auf ähnliche Art, wie das Platin behandelt, hatten vollkommen dieselbe Eigenschaft. *Nickel*, welches durch Glühen von oxalsau-rem Nickeloxyd in einer Retorte erhalten war, determinirte ebenfalls bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff, aber langsam und ohne glühend zu werden, was auch schon Döbereiner beobachtet hatte. Von anderen Materien, welche sie versuchten, wirkte keine bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, aber viele bei höheren Temperaturgraden. *Gold*, durch Zink aus seiner Auflösung gefällt, und bei gewöhnlicher Temperatur der Luft getrocknet, bewirkte die Verbrennung des Wasserstoffs bei  $+ 120^{\circ}$ ; war das Gold zuvor gelinde geglüht, so wirkte es bei  $+ 55^{\circ}$ . *Osmium* wirkte bei  $+ 40^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$ . *Silber*, auf Zink gefällt und gelinde geglüht, wirkte bei  $+ 150^{\circ}$ ; *Gold* in dünnen Blättern wirkte bei  $+ 280^{\circ}$ , als gewöhnliches *Blattgold* bei  $+ 260^{\circ}$ . *Blattsilber* wirkte nicht deutlich bei  $+ 350^{\circ}$ ; über welchen Grad sie bei ihren Versuchen nicht gingen.

zier und der Marquis d'Arlande waren die ersten, die eine Luftfahrt wagten. Seitdem ist dieses physikalisch-chemische Schauspiel an den meisten Orten Europa's nachgeahmt worden. Die zur Luftschiffahrt dienenden, mit Wasserstoffgas gefüllten Ballons werden von Taffet gemacht, der erst gehörig zugeschnitten und nachher mit einem, aus Leinöl und Vogelleim zusammengekochten und dann mit Terpentin verdünnten Firniss überstrichen wird. Die zugeschnittenen Stücke werden mit starken Nähten dicht zusammengenäht, und diese sodann mit demselben Firnisse gut überzogen. Der kleinste Taffet-Ballon, den man aufsteigen lassen kann, muss 3 Fufs 4 Linien im Durchmesser haben. Von Briefpapier kann man einen Ballon von 9 Zoll 2 Linien Durchmesser zum Aufsteigen bringen; allein er fällt bald wieder nieder, weil das Gas zu leicht das Papier durchdringt. Zu kleinen Versuchen macht man sie am besten aus Goldschlägerhäutchen, doch müssen sie wenigstens 6 Zoll und darüber im Durchmesser haben.

Ein Ballon kann nicht eher zu steigen anfangen, als bis er einen solchen Umfang erhalten hat, dass das eingeschlossene Gas und das Zeug, woraus er besteht, zusammengenommen, weniger wiegen, als ein gleich großes Volumen atmosphärischer Luft. Z. B. ein kleiner Aërostat von Goldschlägerhaut, von 6 Zoll Durchmesser, wird etwa 35 bis 36 Gran, das darin eingeschlossene Gas aber 5 Gran wiegen, und daher sein absolutes Gewicht nach der Füllung 41 Gran betragen. Das Volumen atmosphärischer Luft hingegen, welches diesen 5 Gran Wasserstoffgas nebst dem einschließenden Häutchen entspricht, wiegt 50 bis 51 Gran, und da folglich der kleine Aërostat um 10 Gran leichter als die Luft ist, so muss er mit der Kraft dieser 10 Gran aufsteigen, und schon eine Last von einigen Granen tragen können. Je größer der Ballon wird, desto mehr vermindert sich die Schwere des Zeuges, im Vergleich gegen das eingeschlossene Gas, und desto größere Lasten kann er tragen. Ein Ballon von 20 Fufs Durchmesser hat Raum für 4190 Cubikfufs Wasserstoffgas, und trägt, aufser dem Ballon selbst, noch 255 Pfund, das Gewicht der Schnüre und der Gondel eingerechnet. Bei 30 Fufs Durchmesser fasst er 14,142 Cubikfufs Gas und trägt 928 Pfund. Auf jeden Cubikfufs Gas rechnet man einen Verbrauch von 6 Unzen Eisen, 6 Unzen Schwefelsäure und 30 Unzen Wasser. — Die Gasent-

wickelung geschieht in großen Tonnen, aus welchen das Wasserstoffgas mittelst verzinneter blecherner Röhren in einen mit Wasser gefüllten, gemeinschaftlichen Behälter, unter eine umgestürzte Tonne geführt wird, wie Fig. 12. Taf. I. es darstellt. Das Wasser reiniget theils das Gas von den mitgerissenen Säuretheilchen u. s. w., theils verhindert es, dass, wenn etwa eine Tonne geöffnet wird, aus den übrigen nichts heraustritt. Aus der umgestürzten Tonne wird das Gas alsdann in den Ballon geleitet, der vorher von atmosphärischer Luft wohl befreit worden sein muss. Zu größeren Ballons muss man 16 bis 20 dergleichen Tonnen anwenden, besonders wenn man mit der Operation schnell zu Stande kommen will, wobei aber allerdings bedeutender Verlust entsteht. Zur Auflösung in der Säure nimmt man gewöhnlich Nägel; allein das Gas, welches man auf diese Weise erhält, ist sehr schwer und selten über 6- bis 8mal leichter als die atmosphärische Luft. Neuerlich hat Green, ein Engländer, mit Vortheil das zur Gaserleuchtung dienende, durch Destillation von Steinkohlen erhaltene Gas zu Luftschiffungsversuchen benutzt. Ein Ballon von 3 Fufs Durchmesser, mit diesem Gase gefüllt, war 11 Unzen leichter als die atmosphärische Luft. Mit einem auf die oben angeführte Weise bereiteten Wasserstoffgas gefüllt, war der Ballon 17 Unzen leichter als die atmosphärische Luft. Die Kosten, ihn damit zu füllen, betragen aber mehr als das 20fache.

Das Wasserstoffgas kann, weil es selbst brennbar ist, das Verbrennen anderer brennbarer Körper und das Athemholen der Thiere nicht unterhalten. Ein hineingehaltener brennender Spahn verlöscht darin sogleich. Sperrt man ein Thier in reinem Wasserstoffgase ein, so stirbt es zwar nicht augenblicklich; allein da sein Blut während des Athmens nicht die Veränderung, wie in der atmosphärischen Luft, erleidet, so wird es nach einer Weile krank und stirbt. Nimmt man dasselbe, noch ehe alle Zeichen des Lebens verschwunden sind, heraus, so kann es wieder in's Leben gebracht werden, besonders wenn man es in reines Sauerstoffgas bringt. In einer Atmosphäre, die aus Sauerstoffgas und, statt des Stickstoffgases, aus Wasserstoffgas zusammengesetzt ist, wird man nach einer Weile schläfrig, ohne ein sonstiges Zeichen von Uebelbefinden zu spüren. Allen und Pepys fanden, dass Meerschweine, die man in einer solchen Atmosphäre liefs, endlich in einen

tiefen Schlaf verfielen. Man hat Beispiele, dass Menschen, die einige Zeit ein Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft einathmeten, davon jedesmal in Schlaf fielen. — Ist das Wasserstoffgas unrein, z. B. kohle- oder schwefelhaltig, so sterben die Thiere darin augenblicklich und können nicht wieder in's Leben gebracht werden. Menschen können ohne Nachtheil eine lange Weile Wasserstoffgas einathmen, besonders wenn es ein wenig atmosphärische Luft enthält.

Aufser zur Füllung der Luftballons findet das Wasserstoffgas auch eine häufige und nützliche Anwendung als Brennmaterial in den Wasserstoffgas-Feuerzeugen. Auch wird es häufig bei chemischen Versuchen gebraucht, theils um Körper darin zu erhitzen, welche nicht in der Luft erhitzt werden dürfen, theils um vermittelt desselben gewisse Körper aus ihren Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel oder Chlor etc. abzuscheiden. In dieser Absicht erhitzt man solche Verbindungen in einem Strome von Wasserstoffgas; der Wasserstoff verbindet sich alsdann mit dem Sauerstoff, dem Schwefel oder dem Chlor, unter Bildung eines flüchtigen Products, welches weggeht, während der mit einem jener Stoffe verbunden gewesene Körper rein zurückbleibt. Zu diesen, sehr einfachen Versuchen nimmt man ein Stück von einer Barometerröhre und bläst es in der Mitte vor der Glasbläserlampe zu einer Kugel aus, in die man den im Wasserstoffgas zu erhaltenden Körper legt. Diese Röhre wird alsdann, vermittelt einer Kautschukröhre (S. den Artikel *Röhre* im letzten Theile) luftdicht an die Leitungsröhre des oben beschriebenen Entwicklungsapparates gebunden. Sobald aus dem Apparate die atmosphärische Luft ausgetrieben und derselbe mit durchströmendem Wasserstoffgas erfüllt ist, erhitzt man die Kugel durch eine darunter gestellte Weingestlampe. Häufig ist es nothwendig, hierbei völlig trocknes Gas anzuwenden; in diesem Falle lässt man es zuvor durch eine mit geschmolzenem und gröblich zerstoßenem Chlorcalcium gefüllte Röhre gehen. Von diesem Salz wird das im Gase enthaltene Wasser begierig aufgesogen. Wendet man, um das Gas von Schwefelwasserstoff zu befreien, Kalihydrat an, so hat man außerdem nicht das Chlorcalcium nöthig, weil das Hydrat das Gas zugleich auch trocknet. Fig. 13. Taf. I. stellt einen solchen Apparat vor, *a* ist die Gasentwicklungs-Flasche, deren Leitungsröhre hier nur kurz zu sein braucht;

*bb* sind die kurzen Kautschukröhren, welche luftdicht die Glasröhren verbinden und zugleich als biegsame Gelenke die Zerbrechlichkeit einer solchen Röhrenleitung bedeutend vermindern, *c* ist die mit Chlorcalcium oder Kalihydrat gefüllte Röhre; *d* die in der Mitte zur Kugel ausgeblasene Röhre, und *e* eine einfache Weingeistlampe auf einem Untersatz, der sich nach Bedarf höher oder niedriger stellen lässt.

### III. S t i c k s t o f f.

Gleich dem Sauerstoff und Wasserstoff lässt sich auch der Stickstoff nur in Gasgestalt darstellen, und macht in diesem Zustande fast  $\frac{1}{5}$  unserer Atmosphäre aus. Er ist übrigens ein Bestandtheil einiger Mineralkörper, vieler Pflanzenstoffe und der meisten thierischen Körper.

Der Stickstoff macht das Radical der Salpetersäure aus, deren Namen von Salpeter, einem Salze, abgeleitet ist, aus welchem dieselbe bereitet wird, daher auch der Stickstoff in der lateinischen Nomenclatur die Benennung *Nitrogenium* (salpetererzeugender Stoff) erhalten hat. Der Name Stickstoff (oder Azot, von  $\alpha$  privativum, und  $\zeta\omicron\eta$ , Leben) ist davon hergenommen, dass dieses Gas, ohne Beimengung von Sauerstoffgas, das Leben nicht unterhalten kann.

Den Stickstoff kann man aus der atmosphärischen Luft, oder aus stickstoffhaltigen festen oder flüssigen Körpern abscheiden.

Um ihn aus der atmosphärischen Luft zu erhalten, muss man derselben das Sauerstoffgas entziehen. Ganz einfach geschieht dies dadurch, dass man eine gewisse Menge Luft mit einer Auflösung von Schwefelkalium schüttelt, bis ein Theil der Luft eingesaugt ist, und alsdann den übrigen Theil in ein anderes Gefäß leitet, worin man ihn mit Kalkwasser schüttelt um ihn von einer kleinen Einmengung von Schwefelwasserstoff zu befreien.

Eine andere Art, aus der Luft Stickgas darzustellen, besteht darin, dass man in einer Glasflasche eine dünne, polirte und zusammengerollte Kupferscheibe, die mit Schwefelsäure befeuchtet worden ist, befestigt, und dann die Flasche umgekehrt mit der Mündung unter Wasser stellt. Das Kupfer oxydirt sich dann auf Kosten der Luft in Folge des vergrößerten Vereinigungstrebens zum Sauerstoff, welches durch die Nei-

gung der Schwefelsäure, sich mit Kupferoxyd zu verbinden, entsteht, wobei dann schwefelsaures Kupferoxyd gebildet wird. Ist die Oberfläche der Kupferscheibe gegen die Quantität der in der Flasche eingeschlossenen Luft nicht zu gering, so sind nach Gay-Lussac nur einige wenige Stunden erforderlich, um aus der Luft allen Sauerstoff wegzunehmen. Hat man Kupferdrehspähne, so kann man mit diesen die Flasche füllen und sie dann mit der Säure darin befeuchten, wodurch alle Theile der Luft in der Flasche besser von der Oberfläche getroffen werden.

Auf trockenem Wege bereitet man Stickgas sehr leicht und in großer Menge aus atmosphärischer Luft, die man durch ein glühendes Rohr von Eisen oder von Porzellan leitet, welches mit einem brennbaren Körper gefüllt ist, der sich dann mit dem Sauerstoff darin verbindet. Die Luft wird in das Rohr aus einem Gasometer mittelst Wasserdruck getrieben, aber ehe sie in das erhitzte Rohr gelangt, lässt man sie durch ein 10 bis 12 Zoll langes Rohr streichen, welches mit kleinen Stücken von kaustischem Kali gefüllt ist, um aus der Luft sowohl Feuchtigkeit als auch das Kohlensäuregas, die sie enthält, wegzunehmen. Von dem entgegengesetzten Ende des glühenden Rohrs wird das Stickgas durch Wasser oder durch Quecksilber geleitet in das Gefäß, worin man das Gas aufzufangen beabsichtigt. Das Rohr wird zwischen Kohlen in einem länglichen Ofen erhitzt, Taf. I. Fig. 16., und es muss so lang sein, dass seine beiden Enden aufserhalb des Ofens nicht zu warm werden, um das Ab- und Zuleitungs-Rohr mit Korken befestigen zu können.

Zur Aufnahme des Sauerstoffs können mehrere Stoffe angewandt werden. Am wenigsten kostbar ist ein Gemenge von gebranntem kaustischen Kalk als grobes Pulver und Schwefel, das man in einem bedeckten Tiegel zusammenschmilzt, den man zuletzt glühend macht. Die nach dem Erkalten herausgenommene Masse ist ein Gemenge von ein wenig schwefelsaurer Kalkerde und vielem Schwefelcalcium. Man bringt sie in das Rohr, erhitzt dieses bis zum Glühen und leitet die Luft hindurch, aus der die Masse den Sauerstoff aufnimmt und dadurch in schwefelsaure Kalkerde übergeht. — Kupferdrehspähne eignen sich dazu vortrefflich, so wie auch Drehspähne von Schmiedeeisen, bei denen man jedoch das Stickgas mit einer kleinen

Quantität Kohlenoxydgas verunreinigt erhält, welches von einem Gehalt an Kohle herrührt, die sich in jedem Schmiedeeisen findet.

Brunner hat eine Bereitungs-Methode angegeben, die als Vorlesungsversuch sehr anwendbar ist. Man umgiebt Asbest, der vorher mit einer starken Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd befeuchtet worden ist, sehr genau mit Eisenoxyd, so dass jede Faser des Asbests damit überzogen wird. Man trocknet ihn dann und legt ihn in eine an ein Barometerrohr ausgeblasene Kugel, Tab. I. Fig. 13. d. Der Asbest wird nun in der Kugel, mittelst der Flamme einer Spirituslampe mit cylindrischem Dochte geglüht, um daraus die Salpetersäure auszutreiben, und darauf wird das Eisenoxyd durch Wasserstoffgas zu metallischem Eisen reducirt, wie bei der Beschreibung des Wasserstoffgases angeführt worden ist. Sobald man bemerkt, dass keine Wasserdämpfe mehr gebildet werden, lässt man das Eisen erkalten, während noch fortwährend Wasserstoff durch die Kugel streicht. Nach dem Erkalten der Kugel saugt man das Wasserstoffgas heraus. Wird diese Kugel hernach über der Spirituslampe bis zum Glühen erhitzt, während man eine, durch kaustisches Kali getrocknete und von Kohlensäure befreite atmosphärische Luft langsam hindurch leitet, so oxydirt sich das Eisen wieder, so dass nur Stickgas aus der Kugel austritt. Die Anwendung des Asbests hierbei hat den Zweck, das Eisen über eine große Oberfläche ausgebreitet zu haben, so dass die Luft durch eine poröse Eisenmasse filtrirt wird, wodurch kein Theil derselben der Einwirkung des Eisens entgehen kann. In einigen wenigen Minuten kann man auf diese Weise 50 bis 100 Cubikzoll Stickgas bereiten. Wird das Eisenoxyd hernach wieder durch Wasserstoffgas reducirt, so kann dieselbe Kugel stets zu demselben Zweck benutzt werden.

Eine Bereitungs-Methode des Stickgases auf nassem Wege, welche man bisher am allermeisten angewandt hat, ist, in liquides kaustisches Ammoniak (welches aus Wasserstoff und Stickstoff besteht) Chlorgas zu leiten, wobei sich dieses mit dem Wasserstoff zu einer Säure verbindet, die mit einem Theile des Ammoniaks in Verbindung tritt und ein Salz bildet, bekannt unter dem Namen Salmiak. Der Stickstoff dagegen, der sich vom Wasserstoff trennt, nimmt Gasgestalt an, entweicht

aus der Flüssigkeit mit Aufbrausen, und kann aufgesammelt werden, wenn das Gas durch eine Glasröhre unter eine mit Wasser oder Quecksilber gefüllte Flasche geleitet wird. Wenn das liquide kaustische Ammoniak concentrirt und das Chlorgas rein ist, so sieht man oft die eingehenden Gasblasen das Ammoniak mit Feuerentwicklung und Hervorbringung von kleinen Explosionen innerhalb der Flüssigkeit zersetzen, welche indess ohne alle Gefahr sind, denen man aber vorbeugen kann, wenn das Ammoniak mit Wasser verdünnt wird. Bei diesem Versuche muss man das Ammoniak stets im Ueberschusse anwenden, weil sich sonst, wenn alles Ammoniak in Salmiak verwandelt ist, auch der Stickstoff mit Chlor zu einem, beim Chlor zu beschreibenden Körper verbindet, der sehr gefährlich zu handhaben ist.

Das Stickgas kann auch in ziemlicher Menge und frei von allen fremdartigen Beimengungen gewonnen werden, wenn man salpetrigsaures Ammoniak, in Wasser aufgelöst, bis zum Kochen erhitzt, wobei das Salz zerlegt und in Wasser und Stickgas verwandelt wird.

Endlich giebt Souboiran folgendes Verfahren als das wohlfeilste zur Darstellung des Stickgases an. In einem kleinen, Fig. 1. Taf. I. ähnlichen Apparate erhitzt man ein inniges Gemenge von 2 Theilen Salpeter mit 1 Theil Salmiak. Beide Salze zersetzen sich dabei gegenseitig; das Ammonium des Salmiaks wird zersetzt, indem sein Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Kali's und der Salpetersäure im Salpeter Wasser bildet, während der Stickstoff, sowohl der der Säure, als der des Ammoniaks, frei wird, und das Chlor sich mit dem Kalium zu Chlorkalium verbindet, welches im Apparate zurückbleibt. Das sich entwickelnde Stickgas ist übrigens mit Chlorgas, mit Chlorwasserstoffsäuregas und mit salpetriger Säure verunreinigt, von welchen allen man es durch Schütteln mit einem Gemenge von Wasser und gelöschtem Kalk (Kalkmilch) leicht befreit.

Das Stickgas ist schwer zu erkennen, weil es sich durch keine recht ausgezeichneten Merkmale von anderen Gasen unterscheiden lässt, sondern nur durch die ihm fehlenden Eigenschaften erkannt werden kann.

Das Stickgas ist farblos und geruchlos; es ist leichter, als die atmosphärische Luft; sein eigenthümliches Gewicht ist, nach Dulong's und meiner Wägung, = 0,976, nach der Wägung



von Dumas und Boussingault 0,970 bis 0,974, woraus sie als Mittelzahl 0,972 annehmen. Seine Strahlenbrechung verhält sich zu der der Luft = 1,03408 : 1,000, und seine absolute Strahlenbrechung beträgt 0,000590436 nach Biot. Seine eigenthümliche Wärme ist gleich der der Luft, zu gleichen Volumen verglichen, aber mit einem gleichen Gewichte Luft verglichen, verhält sie sich wie 1,0247 : 1000, und mit einem gleichen Gewichte Wasser verglichen, = 0,2733.

Das Atomgewicht des Stickstoffs, berechnet aus Dulong's und meinen Bestimmungen des specifischen Gewichts beider Gase, ist = 88,518, aus Dumas' und Boussingault's Wägungen = 87,908; aus der Vergleichung von Wrede's Wägung des Sauerstoffgases mit Dulong's und meiner Wägung des Stickgases ergibt es sich zu 88,31, und nach Wrede's Wägung des Sauerstoffgases und Dumas' und Boussingault's Wägung des Stickgases ist es = 87,948. Daraus stellen sich die Grenzen heraus, innerhalb welcher die richtige Zahl für das Atomgewicht des Stickstoffs noch unsicher ist. Der Stickstoff geht, gleichwie der Wasserstoff, stets zu Doppelatomen Verbindungen ein, und sein Doppelatom, N, oder sein Aequivalent, ist dann doppelt so groß, nämlich 175,82, wenn wir von den vorhergehenden Zahlen 87,91, als die vielleicht der Wahrheit sich am meisten nähernde, wählen. Bisher hatten wir  $88,518 \times 2 = 177,036$  angenommen.

Der Stickstoff kann das Verbrennen und Athmen nicht unterhalten, und eine atmosphärische Luft, die ihres Sauerstoffs beraubt ist, verlöscht brennende Körper und erstickt Thiere. Indessen wirkt das Einathmen des Stickgases nicht positiv tödtlich; ein Thier kann darin, wie im reinen Wasserstoffgase, eine Weile leben, und stirbt nicht zufolge der Schädlichkeit des Stickstoffs, sondern wegen Mangels des Sauerstoffs. Man glaubte einige Zeit lang, das Stickgas werde durch das Athmen vom Blute eingesogen; spätere genaue Versuche haben dies widerlegt. Allen und Pepys fanden bei den angeführten Versuchen, die sie über das Athmen der Meerschweinchen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas anstellten, dass Stickgas aus dem Blute abdunste, und zuweilen betrug das so erhaltene Stickgas mehr als das Volumen des Thieres. Dulong und Despretz haben nacher gezeigt, dass, bei dem gewöhnlichen Athmen in der atmosphärischen

Luft, Stickgas, wiewohl in kleiner Menge, immer aus dem Blute entwickelt werde.

Der Stickstoff ist an sich oxydirbar, unterscheidet sich aber von anderen oxydirbaren Körpern dadurch, dass er ohne Beimischung eines andern brennbaren Körpers sich nicht entzünden und verbrennen kann, weil er ein sehr schwaches Vereinigungsstreben zum Sauerstoff hat, so dass alle Oxydationsstufen des Stickstoffs nur durch verwickelte Operationen und Vorgänge und gewöhnlich nur bei niedrigen Temperaturen gebildet werden. Ist aber der Stickstoff einmal in Stickgas verwandelt, so ist es sehr schwer, ihn mit Sauerstoff zu verbinden.

Nach Cavendish kann man aus einem Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas Salpetersäure erzeugen, wenn man atmosphärische Luft mit 4mal so viel feuchtem Sauerstoffgas vermischt und elektrische Funken hindurch leitet. Es verbrennt dann eine kleine Portion Stickstoff in dem Punkte, wo die Funken durchgehen, und verwandelt sich in Salpetersäure, wobei eine geringe Menge des Gases verschwindet. Wenn man die elektrische Entladung einige 100mal erneuert, so kann man auf diese Weise so viel Salpetersäure erzeugen, dass sie wahrnehmbar wird, und z. B. die Lackmustinctur röthet, oder, von einer Kaliumlösung eingesogen, salpetersaures Kali (Salpeter) giebt.

Die Ursache, warum hierbei nicht die ganze Menge Stickgas auf einmal, wie es beim Wasserstoffgas der Fall ist, sondern nur derjenige Theil verbrennt, durch welchen der elektrische Funke durchgeht, liegt darin, dass das Stickgas, wie alle andere brennbare Körper, eine höhere Temperatur zum Verbrennen erfordert; da nun durch die Vereinigung des Stickgases mit Sauerstoffgas die Temperatur wenig oder gar nicht erhöht wird, und nahe gelegene Theile des Gasgemenges also auch dadurch nicht erhitzt werden, so kann nur der Theil verbrennen, dessen Temperatur durch den elektrischen Funken unmittelbar erhöht wird. Ganz dasselbe tritt ein, wenn man einen geringen Theil Wasserstoffgas mit atmosphärischer Luft mengt und den elektrischen Funken durchleitet. Die ganze Masse kann sich alsdann nicht entzünden, sondern nur derjenige Theil, durch welchen der Funke durchgeht; denn die geringe Wärme, welche das verdünnte Wasserstoffgas vom

Sauerstoffgas losreißt, wird sogleich von dem nächsten Gasgemenge wieder weggenommen, wodurch das darin enthaltene Wasserstoffgas nicht bis zum Verbrennen hinreichend erhitzt werden kann.

Vermischt man dagegen 1 Gewichtstheil Stickgas mit 2 Gewichtstheilen Wasserstoffgas, das heißt, 1 Maß Stickgas mit 13 bis 14 Maßen Wasserstoffgas, und lässt dieses Gasgemenge in einer, zur Oxydation beider Gase hinlänglichen Menge Sauerstoffgas in kleinen Portionen verbrennen, so entwickelt sich durch die Verbrennung des Wasserstoffs so viel Wärme, dass auch das Verbrennen des Stickstoffs dadurch unterhalten wird, und man ein Gemenge von Wasser und Salpetersäure erhält. Der Versuch gelingt am besten, wenn man beide Gasarten aus einem und demselben Rohre herausströmen lässt und sie in einem ähnlichen Apparat verbrennt, wie ich ihn beim Kapitel vom Wasser beschreiben werde. In diesen Fällen wirkt indessen ein bis jetzt noch nicht beachteter Umstand mit ein, dass nämlich Salpetersäure nur dann erzeugt wird, wenn Wasser oder ein anderer oxydirter Körper vorhanden ist, mit welchem sie sich verbinden kann, so dass es nicht bloß Erhöhung der Temperatur, sondern auch die Anwesenheit des Wassers ist, die ihre Bildung befördert.

In dem Umstande, dass durch die Vereinigung des Sauerstoffes mit dem Stickstoff die Temperatur nicht besonders erhöht wird, hat man die Ursache zu finden geglaubt, warum Körper, welche auf Kosten der Salpetersäure oder salpetersaurer Salze verbrennen, eine fast eben so hohe Temperatur entwickeln, als wenn sie im reinen Sauerstoffgase brennen.

Der Stickstoff kann mehrere Mengen *Sauerstoff* aufnehmen; er hat 4 Oxydationsstufen: ein Oxydul, ein Oxyd, und zwei Säuren. Die beiden ersteren sind Gase; sie sollen, so wie die Säuren, weiter unten abgehandelt werden. Durch katalytischen Einfluss von Platin lässt sich das Stickgas nicht mit Sauerstoffgas verbinden. Aber wenn sich der Stickstoff in einer gasförmigen Verbindung mit Wasserstoff, Kohlenstoff, oder mit einer geringern Portion Sauerstoff, so wie auch mit feuchtem Sauerstoffgas vermischt befindet, und dann der Einwirkung von Platinschwamm ausgesetzt wird bei einer Temperatur von ungefähr  $+ 300^{\circ}$ , so oxydirt er sich allmählig zu Salpetersäure.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich der *Stickstoff* in mehreren Verhältnissen, aber diese Verbindungen können nicht unmittelbar bewirkt werden. Die bekannteste ist das *Ammoniak*, welches aus 1 Volumen *Stickstoff* und 3 Volumen *Wasserstoff* besteht. Durch die Wirkung der Entladung der elektrischen Säule kann das *Ammoniak* an dem negativen Pole noch ein Volumen *Wasserstoff* mehr aufnehmen, und bildet dann einen zusammengesetzten metallischen Körper, der indess nur in Verbindung mit *Quecksilber* erhalten werden kann. Sowohl das *Ammoniak* als den metallischen Körper, der aus demselben entsteht, werde ich bei den alkalibildenden Metallen beschreiben. Hier will ich nur auf den Umstand aufmerksam machen, dass *Stickstoff* mit *Sauerstoff* eine der stärksten Säuren, und mit *Wasserstoff* einen Körper bildet, der sich wie eines der stärksten elektropositiven Metalle verhält. Durch dieses Verhältniss unterscheidet sich der *Stickstoff* von allen anderen brennbaren Körpern, und es ist dies ein Räthsel, das wir noch nicht zu lösen vermögen. Wir werden bald Körper kennen lernen, welche sich sowohl mit *Wasserstoff* als *Sauerstoff* verbinden können und bei denen sich diese beiden Verbindungen wie Säuren verhalten. Wir müssen also da fragen, was kann die Ursache sein, dass der *Stickstoff*, in Verbindung mit *Wasserstoff*, seine Natur verändert?

Es ist leicht vor auszusehen, dass derjenige *Stickstoff*, welcher einen Bestandtheil von organischen lebenden Körpern ausmacht, der Luft entnommen wird; aber wie es zugeht, dass sie sich ihn aneignen, ist eins von den Räthseln, deren Lösung bis jetzt noch nicht genügend erforscht werden konnte. Die Versuche, welche hierüber von *Boussingault* angestellt worden sind, haben gezeigt, dass gewisse Pflanzen, besonders diejenigen, welche der natürlichen Pflanzenfamilie der *Leguminosen* angehören, wenn sie in einer Erde wachsen, welche keinen stickstoffhaltigen Körper enthält, und wenn sie mit reinem *Wasser* begossen werden, stickstoffhaltige Bestandtheile bilden, welche für ihre Entwicklung und für die Ausbildung reifer Samen nothwendig sind, wozu also der *Stickstoff* von ihnen aus der Luft aufgenommen worden sein muss, während dagegen andere, z. B. die große und zahlreiche Familie der *Gramineen*, in einer Erde, welche keine stickstoffhaltige Körper enthält, nicht weiter wachsen, als bis zum Blühen, und

dann absterben, um welche Zeit sie nicht mehr Stickstoff enthalten, als in dem Samen enthalten ist, aus dem sie hervorgingen. Versuche mit warmblütigen Thieren scheinen auszuweisen, dass das Stickgas in der eingeathmeten Luft unverändert wieder austritt, und dass also der Stickstoffgehalt in ihren Körpern gänzlich von dem Stickstoffgehalt ihrer Nahrungsmittel abhängt.

So weit es sich gegenwärtig einsehen lässt, wird der Stickstoff der Luft aus dem absolut indifferenten Zustande, in welchem er sich darin befindet, am allgemeinsten und leichtesten durch Oxydations-Processe übergeführt, welche zum Theil auf Kosten der Luft und zum Theil auf Kosten des Wassers geschehen, wobei der Wasserstoff in Statu nascenti sich mit Stickstoff zu Ammoniak verbindet, aus dem er dann in Verbindungen anderer Art übergeht. Lässt man z. B. mit Wasser schwach befeuchtete Eisenspähe einige Stunden lang in einer Flasche verweilen, in der man ein schwach geröthetes feuchtes Lackmuspapier aufgehängt hat, so beobachtet man, dass die blaue Farbe desselben wieder hergestellt wird. Dies rührt davon her, dass sich, bei der Oxydation des Eisens auf Kosten der Luft und des Wassers, aus dem Stickstoff der Luft und dem Wasserstoffe des Wassers, Ammoniak bildet, welches die Säure sättigt, mit der die blaue Farbe des Lackmuspapiers geröthet worden war. Aus dem dabei gebildeten Eisenoxyd kann man außerdem durch chemische Mittel eine kleine Portion Ammoniak ausziehen. Was hier bei der Oxydation des Eisens vorgeht, findet vielleicht auch in anderen ähnlichen Fällen statt, sowohl in der organischen als auch in der unorganischen Natur. Seltener dürfte eine Bildung von Salpetersäure auf Kosten des Stickstoffs der Luft der Weg sein, wodurch der Stickstoff der Luft in Verbindungen eingeführt wird. Wir werden außerdem bei den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff noch eine Art kennen lernen, nach welcher der Stickstoff der Luft in den Zustand von chemischer Verbindung eingeführt werden kann.

Rutherford und Scheele, unabhängig von einander, glückte es zuerst, die Eigenschaften des Sauerstoffgases von denen des Stickgases zu unterscheiden, und also darzulegen, dass das Stickgas eine eigenthümliche Gasart ist, welche den Namen *verdorbene Luft*, Aër mephiticus, erhielt, unter welchem Namen jedoch lange Zeit überhaupt alle, zum Athmen untauglichen Luftarten verstanden wurden.

## IV. S c h w e f e l.

Der Schwefel kommt sehr häufig in der Natur vor; theils rein, in fester Form, und in länglichen Oktaëdern oder in anderen, aus diesen entspringenden Gestalten krystallisirt; theils verbunden mit Metallen, theils mit Sauerstoff in verschiedenen schwefelsauren Salzen, und theils mit anderen einfachen Körpern als Bestandtheil von Pflanzen- und Thierstoffen, in welcher letztern Gestalt er jedoch nur in sehr geringer Menge vorkommt.

Der Schwefel wird zum Theil aus dem natürlich vorkommenden gewonnen, so wie er sich rein in vulcanischen Gegenden findet, zum Theil aus seinen Verbindungen mit Metallen, namentlich aus der mit Eisen, abgeschieden. Das Schwefeleisen kommt ziemlich häufig in der Natur vor und wird Schwefelkies genannt. Den Schwefel erhält man daraus durch Destillation in großen, länglichen, cylindrischen Gefäßen, die theils aus Eisen, wie auf dem Schwefelwerke zu Dylta in Schweden, theils aus Töpfergut, wie an mehreren Orten Deutschlands, verfertigt sind. Diese werden in einem besonders dazu errichteten Ofen in horizontaler Stellung eingemauert, und an der Oeffnung derselben kleine eiserne Kolben eingekittet. Wenn der Schwefelkies in diesen Destillations-Gefäßen bis zu einem gewissen Grade erhitzt ist, verflüchtigt sich ein großer Theil seines Schwefels und sammelt sich in den kleinen kühl gehaltenen Eisenkolben an. Nebenbei sickert ein Theil Schwefel durch die Masse des Kolbens durch. Dieser heißt Tropf-schwefel und ist ganz rein. Der im Kolben selbst angelegte Schwefel wird nachher herausgenommen, umgeschmolzen und in besonderen Holzformen zu Stangen ausgegossen. Dies ist der im Handel vorkommende *Stangenschwefel*.

Zu Fahlun und bei Oester-Silberg in Dalekarlien wird der Schwefel auf eine weit ökonomischere Weise bereitet, welche, da sie nunmehr bekannt worden ist, die zu Dylta gebräuchliche, unnöthigerweise Holz verwüstende Methode wohl verdrängen wird. Man setzt nämlich den Schwefelkies in eigene Oefen ein, welche lange, liegende Schornsteine haben, die zunächst am Ofen von Ziegeln gemauert, übrigens aber aus Holz gebaut sind. Die Schwefelkiese werden im Ofen angezündet und brennen dann von selbst fort. Durch die dabei

erzeugte Hitze wird der Schwefel ausgetrieben und folgt dem aufsteigenden Rauche, setzt sich aber in den Holzschloten, durch welche er ziehet, ab. Im Schwefelkiese ist das Eisen mit zwei Antheilen Schwefel vereinigt, wovon der eine Theil durch Erhitzung ausgetrieben werden kann. Wird der Schwefelkies unten angezündet, so wird in der zunächst darüber befindlichen Schicht die eine Hälfte des Schwefels ausgetrieben, welcher als Dampf weggeht, und hierauf, wenn die Hitze näher kommt, entzündet sich und verbrennt das Eisen zugleich mit der andern Hälfte des Schwefels, und durch die hierdurch erregte Hitze destillirt der Schwefel aus dem zunächst darüber liegenden Schwefelkiese, was auf ähnliche Art immer weiter aufwärts geht, so lange noch etwas vom Kiese unverbraunt zurück ist. Wenn diese Operation ohne allen Verlust vor sich ginge, so würde die eine Hälfte des Schwefels in dem Rauchfange sublimirt erhalten werden, während ein großer Theil von der andern, in schwefligsaures Gas verwandelt, wegginge; aber man erhält weit weniger Schwefel, als die Theorie voraussetzt, weil viel davon verbrennt. Der erhaltene Schwefel ist mehlförmig und sehr unrein. Er wird durch Destillation in eisernen Gefäßen gereinigt.

In manchen Gegenden von Sicilien und Italien findet sich der natürliche oder gediegene Schwefel in solcher Menge, dass er bergmännisch gewonnen und als Handelswaare ausgeführt wird; und zwar theils ohne weitere Reinigung, theils nach vorgängiger Destillation, welche in irdenen Krügen geschieht, von deren oberm Theile ein gekrümmtes Rohr ausgeht, welches den verflüchtigten Schwefel in eine, stets kühl gehaltene Vorlage führt.

Der Schwefel hat eine schöne hellgelbe Farbe, und der krystallisirte ist durchscheinend bis durchsichtig. Der Stängenschwefel ist zuweilen hellgrau und häufig sehr unrein. Wird der Schwefel aus Schwefelkiesarten gewonnen, die Arsenik oder Zinn enthalten, deren Schwefelverbindungen flüchtig sind, so ist er immer mit einem von diesen Metallen verunreinigt.

Der Schwefel hat große Neigung, zu krystallisiren, und kann dabei, nach Mitscherlich's Versuchen, zwei verschiedene, von einander unabhängige Formen annehmen. Die eine ist ein längliches Oktaëder mit rhombischer Basis; so ist der gediegene Schwefel krystallisirt, und solche Krystalle erhält

man auch, wenn Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder erwärmtem Chlorschwefel aufgelöst und erstere Auflösung langsam verdunstet, oder letztere erkaltet. Die Krystalle sind immer durchsichtig. Die andere Form ist ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis\*), und wird erhalten, wenn Schwefel geschmolzen, und, nachdem er auf der Oberfläche und an den Seiten erstarrt ist, in die erstarrte Fläche ein Loch gemacht wird, wodurch man schnell den noch flüssigen Theil ausfliessen lässt; die innere Seite der Masse findet man alsdann mit langen prismatischen Krystallen bekleidet.

Diese beiden ungleichen Krystallformen gehören zwei verschiedenen allotropischen Zuständen des Schwefels an, zu welchen ausserdem noch ein dritter hinzukommen scheint. Die Verschiedenheiten des Schwefels in diesen drei allotropischen Zuständen sind zuerst von Frankenheim und hernach von Scheerer und Marchand studirt worden. Frankenheim schlug vor, diese drei ungleichen Zustände mit Symbolen zu bezeichnen:  $S\alpha$  für den gelben oktaëdrisch krystallisirten Schwefel,  $S\beta$  für den braunen prismatischen, und  $S\gamma$  für den braunen, weichen und zähen Schwefel, wovon weiter unten die Rede sein wird. Die Anwendung dieser Symbole bietet grosse Bequemlichkeit dar.

Frankenheim fand, dass diese Veränderungen in dem Zustande des Schwefels durch bestimmte Temperaturen entstehen, und dass sie, einmal hervorgebracht, in niedrigeren

---

\*) Zur richtigen Beschreibung der Krystallform eines Körpers ist es nothwendig, die Winkel des Krystalls, das heisst die Neigung der Flächen gegen einander, anzugeben. Die Kenntniss von den Krystallformen der Körper ist in neueren Zeiten, sowohl für den Chemiker als den Mineralogen, äusserst wichtig geworden, und macht ein ganz eigenes Studium aus. Ich theile die Krystallformen der Körper in diesem Lehrbuche nur in allgemeinen Ausdrücken mit. Eine ausführliche Beschreibung der Form der Krystalle nimmt viel Raum ein und würde bei der grossen Anzahl von krystallisirten Körpern, welche in einem Lehrbuche aufzuführen sind, dasselbe sicher um einen ganzen Band ausdehnen, ohne dass democh diese Beschreibungen von anderen Lesern benutzt werden könnten, als solchen, die bereits bedeutendere Fortschritte in der Krystallographie gemacht haben. Ein besonderes Handbuch über die Krystallformen chemischer Verbindungen ist für die Wissenschaft ein grosses Bedürfniss, dessen Abhülfe man wohl künftig von einem unserer ausgezeichneteren Krystallographen erwarten darf.



Temperaturen wohl einige Zeit fortdauern können, dass sie aber darin gewöhnlich bald wieder in den gelben Schwefel  $S\alpha$  zurückkehren. Erhitzt man Schwefel bis zum Schmelzen auf einer Glasplatte mit der Vorsicht, dass seine Temperatur nicht höher, als bis zu  $+ 115^\circ$  steigt, so ist der geschmolzene Schwefel klar, vollkommen durchsichtig und blassgelb. Hat sich der geschmolzene Schwefel so weit ausgebreitet, dass er an einem Rande stärker erhitzt werden kann, ohne dass diese höhere Temperatur ihren Einfluss auf den übrigen Theil ausübt, und erhitzt man jenen Rand stärker, so sieht man, dass seine Farbe viel dunkler gelb und seine Durchsichtigkeit geringer wird. Setzt man das Erhitzen fort, so verbreiten sich diese Veränderungen bis nach dem entgegengesetzten Rand, während die am meisten erhitzte Stelle schwarzbraun und undurchsichtig wird. Betrachtet man ihn dann unter dem Mikroskope, so erkennt man, dass kein allmäliger Uebergang stattfindet, sondern der braune Theil, welcher  $S\gamma$  ist, wird durch einen scharfen Rand von dem dunkelgelben, welcher  $S\beta$  ist, getrennt. Bei diesem Uebergange des Schwefels aus dem einen allotropischen Zustande in einen andern verändert derselbe zugleich seine specifische Wärme, welche bei  $S\beta$  größer ist als bei  $S\alpha$ , und wiederum größer bei  $S\gamma$  als bei  $S\beta$ , und außerdem ist diese größere specifische Wärme auch von einem geringern specifischen Gewicht begleitet.

Scheerer und Marchand haben mit vieler Genauigkeit die Verschiedenheiten zwischen  $S\alpha$  und  $S\beta$  im krystallirten Zustande studirt.

$S\alpha$ , welcher in Rhombenocäedern anschieft, hat das größte specifische Gewicht. Das specifische Gewicht der im Mineralreiche vorkommenden Krystalle fanden sie  $= 2,066$ , und das der aus Schwefelkohlenstoff angeschossenen Krystalle  $= 2,0454$ . Der Unterschied könnte von einer fremden Einnengung in dem natürlichen, oder von einem Rückstand vom Lösungsmittel in den künstlichen Krystallen abhängen. Die specifische Wärme des  $S\alpha$  ist nach Regnault  $= 0,20259$ .

$S\beta$ , welcher beim Erstarren des geschmolzenen Schwefels in prismatischen Krystallen anschieft, bildet auch durchsichtige, aber braune Krystalle, die in sehr kurzer Zeit gelb und undurchsichtig werden. Dies geschieht augenblicklich, wenn

man sie schüttelt, stößt, oder mit einer scharfen Spitze ritzt. Sie sind, nachdem diese Farben-Veränderung vor sich gegangen ist, in  $S\alpha$  verwandelt, und die Undurchsichtigkeit kommt davon her, dass sie nun ein Aggregat von unendlich kleinen Krystallen von  $S\alpha$  bilden, zusammenliegend innerhalb der äußern Form von  $S\beta$ . In ihrem durchsichtigen Zustande haben sie 1,982 specifisches Gewicht. Nachdem sie undurchsichtig geworden sind, hat sich dieses erhöht bis zu 2,0454, und es hat bei diesem Uebergange eine Entwicklung von Wärme stattgefunden. Scheerer und Marchand geben an, dass sich die specifische Wärme von  $S\beta$  zu der von  $S\alpha$  verhalte wie 1,021 : 1,000, was, verglichen mit der specifischen Wärme des Wassers, für  $S\beta = 0,20685$  specifische Wärme giebt.

$S\gamma$  entsteht, wenn man geschmolzenen Schwefel über  $+ 250^\circ$  erhitzt; die Veränderung geht nach Frankenheim zwischen  $+ 250^\circ$  und  $+ 260'$  vor sich. Bei dieser letztern Temperatur ist  $S\gamma$  so dunkelbraun, dass er schwarz aussieht; während er unter  $+ 250^\circ$  dünnflüssig war, ist er darüber nun so zähe und dick geworden, wie ein Teig, so dass man das Gefäß umkehren kann, ohne dass er herausfließt. Wird der Schwefel in einer, an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre bis zum Schmelzen erhitzt, so kann man nach dem Schmelzen den, zunächst auf dem Boden liegenden Theil in  $S\gamma$  verwandeln, während der obere Theil noch  $S\beta$  bleibt und dann abgegossen werden kann, mit Zurücklassung von jenem  $S\gamma$ . Wird  $S\gamma$  bedeutend über  $+ 260^\circ$  erhitzt, so hört er auf, zähe zu sein, und er wird so dünnflüssig, wie Wasser. Es ist also klar, dass der eigentliche Schmelzpunkt von  $S\gamma$  erst bei dieser Temperatur eintritt. Er kann jedoch nicht an der Skale bestimmt werden, weil Körper, welche vor dem Schmelzen weich und teigig sind, stufenweise völlig flüssig werden. Der Unterschied zwischen der specifischen Wärme  $S\beta$  und  $S\gamma$  scheint bedeutend zu sein, denn Frankenheim fand, dass ein Thermometer, wenn es in den in einem Glaskolben geschmolzenen Schwefel eingesenkt wird, bei gleichmäßiger Erhitzung gleichmäßig steigt, bis es zwischen  $+ 250^\circ$  und  $+ 260^\circ$  stationär wird, mit kleinen Schwankungen auf und abwärts, wobei es sich erhält, bis  $S\beta$  in  $S\gamma$  übergegangen ist, worauf es wieder anfängt zu steigen, und damit fortfährt, bis der

Schwefel ins Kochen gekommen ist. Lässt man dann den Schwefel wieder erkalten, so fällt das Thermometer, bis es zwischen  $+ 250^{\circ}$  und  $+ 260^{\circ}$  stationär wird, während  $S_{\gamma}$  wieder in  $S_{\beta}$  zurückkehrt. Dies rührt davon her, dass, wenn sich  $S_{\beta}$  in  $S_{\gamma}$  verwandelt und des letztern specifische Wärme größer wird, alle von Außen hinzugeführte Wärme latent wird, bis die Verwandlung vor sich gegangen ist; und auf dieselbe Weise wird beim Erkalten während des Uebergangs von  $S_{\gamma}$  in  $S_{\beta}$  die latente Wärme wieder frei, und ersetzt dann die, welche durch Abkühlung weggeführt wird, so lange der Uebergang fort dauert. Durch eine genaue Bestimmung der stationären Temperatur würde man den genauen Wärmegrad erfahren können, bei welchem dieser Uebergang stattfindet. — Wenn  $S_{\gamma}$  erkaltet, so durchläuft er alle allotropischen Zustände, und endigt mit  $S_{\alpha}$ . Aber wird er sehr schnell abgekühlt, so behält er nach vollendeter Abkühlung ein oder mehrere Tage lang den Zustand von  $S_{\gamma}$ . Wird er z. B. nach dem Erhitzen bis zu  $+ 400^{\circ}$  in dünnen Fäden in eine größere Quantität kalten Wassers fließen gelassen, damit er sehr rasch erkaltet, so erhält man nach dem Abgießen des Wassers eine braune, weiche, zähe und elastische Masse, die ein wenig klebt, nach Belieben zusammengedrückt und geformt werden kann, und welche zur Verfertigung von Abdrücken von erhöhten Gegenständen, z. B. Medaillen, anwendbar ist, indem nach dem Erhärten die so gebildete Form zum Gießen von Gyps dienen kann. Nach einem oder mehreren Tagen entstehen darin gelbe Punkte, die sich schnell vergrößern und zuletzt ganz zusammengehen. Dann ist er erhärtet zu gewöhnlichem gelben  $S_{\alpha}$ . Der  $S_{\gamma}$  hat in seinem erkalteten weichen Zustande nach Scheerer und Marchand 1,957 specifisches Gewicht.

Der feste gelbe Schwefel,  $S_{\alpha}$ , so wie er im Allgemeinen vorkommt, hat eigentlich keinen Geschmack und Geruch, aber in geschmolzenem Zustande besitzt er einen eigenthümlichen, charakteristischen, wiewohl schwachen Geruch. Er wird durch Reiben stark negativ elektrisch, ist ein sehr schlechter Leiter für die Wärme, und zerspringt leicht durch unbedeutende, aber rasche Temperatur-Veränderungen; z. B. wenn man eine kalte Schwefelstange in die warme Hand nimmt, so hört man ein fortwährendes Zerspringen, worauf sie nicht selten in

Stücke zerfällt. Der Schwefel lässt sich schwierig zu feinem Pulver zerreiben. Er wird so elektrisch, dass er sich in dicken Massen an den Mörser und an das Pistill befestigt, und feinere Theile selbst in Folge ihrer wechselseitigen elektrischen Repulsion herausgeworfen werden. Er muss unter Wasser zerrieben werden, und um ihn richtig fein zu bekommen, muss man ihn auf einem Reibstein mit dem Läufer behandeln und hernach in sehr gelinder Wärme trocknen.

Der Schmelzpunkt des Schwefels ist  $+ 111^{\circ},5$ . Er lässt sich jedoch nur durch seinen Erstarrungspunkt ausmitteln, denn der Schwefel ist so wenig wärmeleitend, dass er weit über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden kann, ehe er in seiner ganzen Masse zum Fluss gekommen ist. Während des Erkaltes fällt die Temperatur häufig bis auf  $104^{\circ}$  und darunter, ehe er zu krystallisiren anfängt; aber dann steigt sie schnell auf  $111^{\circ},5$  und erhält sich auf diesem Punkte, so lange die Erstarrung fortdauert. Bei  $+ 420^{\circ}$  geräth der Schwefel ins Kochen und verwandelt sich dabei in ein dunkelgelbes Gas, welches sich bei und über dieser Temperatur erhält. Es ist das Gas von  $S_y$ , dessen spezifisches Gewicht nach Dumas' Wägung  $= 6,617$ , nach Mitscherlich's Wägung  $= 6,90$  ist. Das spezifische Gewicht des Schwefelgases in den anderen allotropischen Zuständen konnte nicht durch Versuche ausgemittelt werden. Aber dass solche Gase existiren, ersieht man daraus, dass geschmolzener Schwefel unter  $+ 250^{\circ}$  verdunstet, und dass, wenn das Gas sich in der kältern Luft condensirt, in dieser einen Rauch bildet. Geht man von der Annahme aus, dass die Gase der einfachen Körper auf dasselbe Volumen bei gleicher Temperatur und bei gleichem Luftdruck, eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, so muss sich ihr Atomgewicht zu ihrem spezifischen Gewicht in Gasform verhalten, wie das Atomgewicht des Sauerstoffs zu dem spezifischen Gewicht des Sauerstoffgases, d. h.  $= 100,0 : 1,1052$ . Nach einer solchen Rechnung würde das Gas des Schwefels  $= 2,22328$  spezifisches Gewicht haben\*), was fast genau ein Drittel von dem spezifischen Gewicht beträgt, welches Dumas für den  $S_y$  gefunden hat. Da der

---

\*) Das Atomgewicht des Schwefels ist  $= 201,16$ . Also ist  $100 : 1,1052 = 201,16 : 2,22328$ .

Schwefel mehrere gasförmige Verbindungen bildet, so kann aus diesen das specifische Gewicht des Schwefelgases indirect berechnet werden. So ist z. B. das Schwefelwasserstoffgas, von dem weiter unten ausführlicher die Rede sein wird, vollkommen proportional dem Wassergase zusammengesetzt, so dass das erstere 1 Atom Schwefel für 1 Atom Sauerstoff in dem Wassergase enthält. Aber dieses letztere entsteht aus 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas, die sich im Vereinigungs-Augenblicke von 3 Volumina zu 2 condensiren, und hernach also dasselbe Volumen einnehmen, wie das Wasserstoffgas, aus dem es gebildet worden ist. Ganz dasselbe ist bei dem Schwefelwasserstoffgase der Fall. Es muss also auf 2 Volumina 1 Volumen Schwefelgas enthalten, oder auf 1 Volumen  $\frac{1}{2}$  Volumen Schwefelgas und 1 Volumen Wasserstoffgas. Zieht man dann von dem durch directe Versuche gefundenen specifischen Gewicht das Schwefelwasserstoffgas ab, welches durch die Zahl des specifischen Gewichts dieses Gases ausgedrückt wird, so bleibt das Gewicht von  $\frac{1}{2}$  Volumen Schwefelgas übrig, welches verdoppelt das specifische Gewicht des Schwefelgases giebt, und man erhält dadurch dieselbe Zahl\*), welche bei der Berechnung aus dem Atomgewichte erhalten wurde, mit den geringen Abweichungen, welche immer, in Folge von unvermeidlichen Beobachtungsfehlern, zwischen beobachteten und berechneten Resultaten stattfinden.

Das Atomgewicht des Schwefels ist = 201,16, d. h. ein wenig größer, als das des Sauerstoffs verdoppelt. Sein Symbol ist S. Wiewohl er in die meisten seiner Verbindungen zu einfachen Atomen eintritt, so hat er doch die Eigenschaft, in einige auch zu einem Doppelatom einzugehen, ganz so; wie wir es beim Wasserstoff und Stickstoff als beständige Regel gefunden haben. Dieses Doppelatom ist = 402,32, und wird durch das Symbol S ausgedrückt. In der schwefli-

\*) Das durch directe Wägung gefundene specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffgases ist, wie wir weiter unten sehen werden, = 1,1912, und das des Wasserstoffgases = 0,0688; aber  $1,1912 - 0,0688 = 1,1224$ , welches verdoppelt = 2,2448 giebt, was der theoretischen, oben angeführten Zahl sehr nahe kommt, dagegen ungefähr nur ein Drittel von dem specifischen Gewicht des Sy in Gasform beträgt.

gen Säure und Schwefelsäure ist der Schwefel zu einem einfachen Atom enthalten, aber in der unterschwefligen Säure und Unterschwefelsäure zu einem Doppelatom. Außerdem existirt eine fünfte Säure, in welche der Schwefel zu 3 Atomen eingeht. Ganz unmöglich wäre es nicht, dass diese drei Verhältnisse den drei ungleichen allotropischen Zuständen des Schwefels entsprächen. Der Schwefel ist elektropositiv nur gegen Sauerstoff, und bis zu einem gewissen geringen Grade gegen Chlor, Brom, Jod und Fluor, aber elektronegativ gegen alle anderen Körper.

Wird der Schwefel in einer kurzhalsigen Retorte mit Vorlage destillirt, so condensirt er sich in dem Retortenhalse zu braunem und zähem  $S_7$ , der dann, wenn er hier allmähig erkaltet, flüssig wird und in die Vorlage tropft, worin er zu gelbem  $S_8$  erstarrt. Wird dagegen der Schwefel in einem offenen Gefäße gekocht, so dass sein Gas von der Luft, worin es sich verbreitet, condensirt wird, so fällt der Schwefel in Gestalt eines Rauchs nieder, dessen kleinste Theilchen krystallinisch sind, und eine blassgelbe Farbe besitzen. In diesem Zustande bildet er die sogenannten Schwefelblumen. Sie werden im Großen für technische und besonders für medicinische Zwecke bereitet. Diese Bereitung wird so ausgeführt, dass der Schwefel in einem eingemauerten Kessel von Guss-eisen zum Sieden erhitzt, und das Schwefelgas durch einen aufgemauerten dicht schließenden Canal mit weiter Mündung in einen verschlossenen größern Raum geführt wird, der ebenfalls gemauert und mit einem Schornstein und einer sehr leicht beweglichen Klappe versehen ist. In diesen Raum kommen dann die Schwefeldämpfe und fallen darin als Schwefelblumen nieder, die sich theils auf dem Boden, theils an den Seiten absetzen, von denen sie hernach gesammelt werden. Da es zuweilen stattfindet, dass sich der Schwefeldampf, auf Kosten der Luft im Raume, mit einer schwachen Explosion entzündet, so dient der Schornstein mit seiner leicht beweglichen Klappe zur Verhinderung schädlicher Wirkungen durch den dabei rasch entstehenden höhern Druck. Nach Beendigung der Operation wird die Klappe geöffnet, um die verdorbene Luft herauszulassen, ehe sich die Arbeiter zur Aufsammlung der Schwefelblumen in den Raum begeben.

Arsenikhaltiger Schwefel giebt, wie bereits erwähnt wurde.

arsenikhaltige Schwefelblumen, was, da dieses Präparat häufig als inneres Heilmittel dienen soll, eine giftige und sehr gefährliche Einmischung ist, weshalb Aerzte und Pharmaceuten ihre Schwefelblumen sorgfältig auf einen möglichen Arsenikgehalt untersuchen und diejenigen gänzlich verwerfen müssen, welche dieses höchst giftige Metall enthalten. Vorschriften zu einer solchen Untersuchung sollen weiter unten mitgetheilt werden, theils bei der Beschreibung des Arsens, theils in dem Artikel Analyse im letzten Bande.

Legt man die Schwefelblumen auf feuchtes Lackmuspapier, so wird die Stelle geröthet. Dies rührt von einer kleinen Portion Schwefelsäure her, welche sich bei der Bereitung gebildet hat und mechanisch mitfolgt. Diese muss, ehe man die Schwefelblumen zu irgend einem Zweck anwendet, mit warmem Wasser ausgewaschen werden, welches man so lange wiederholt darauf gießt, als es nach dem Abfiltriren davon die Eigenschaft besitzt, Lackmuspapier zu röthen, worauf man die Schwefelblumen in gelinder Wärme trocknet.

Als elektronegativer Körper ahmt der Schwefel vollkommen den Sauerstoff nach. Er bildet mit den elektropositiven Grundstoffen Verbindungen, welche elektropositiv sind, oft in hohem Grade, und welche wir *Schwefelbasen* nennen, und mit den elektronegativen Grundstoffen elektronegative Schwefelverbindungen, welche wir *Sulfide* nennen. Die Schwefelbasen haben dieselbe Neigung, sich mit den Sulfiden zu vereinigen, wie Basen mit Säuren, und daraus entsteht eine eigne Klasse von Salzen, welche wir *Schwefelsalze* nennen, und welche meistens in ihrer Zusammensetzung die Salze nachahmen, welche Sauerstoff enthalten, auf eine solche Weise, dass man auf chemischem Wege den Sauerstoff gegen Schwefel oder den Schwefel gegen Sauerstoff, Atom für Atom, auswechseln kann. Unter den übrigen Grundstoffen kommen noch zwei vor, welche dieselbe Eigenschaft besitzen, nämlich Selen und Tellur. Wir machen daher von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur eine eigne Klasse von Körpern, welche wir mit dem lateinischen Namen *Corpora amphogenia* (von *ἄμφω* beide, und *γενῶν* ich bringe hervor) bezeichnen, weil sie sowohl Basen, als auch den Säuren ähnliche Verbindungen hervorbringen. Im Deutschen nennen wir sie *Basenbilder*. Im Allgemeinen kann jedoch gesagt werden, dass alle elektronegativen Grund-

stoffe mehr oder weniger eine Neigung besitzen, dasselbe zu thun, aber diese ist bei ihnen nicht so deutlich ausgedrückt, wie bei jenen vier Stoffen.

Das Vereinigungsstreben des Schwefels zu elektropositiven Grundstoffen ist sehr groß. In Schwefelgas lassen sich die meisten Metalle entzünden, und sie brennen dann darin mit lebhaftem Feuer, ganz so wie in Sauerstoffgas. Sie bedürfen dazu nicht der Anzündung mit anderen Körpern, weil das Schwefelgas schon im voraus die zur Entzündung erforderliche Temperatur besitzt. In Schwefelgas brennen selbst solche Metalle, die sich in Sauerstoffgas nicht entzünden lassen, z. B. dünne Blätter von Silber und Kupfer. Wenn man in einem langhalsigen Glaskolben Schwefel erhitzt, und nachdem der Kolben mit Schwefelgas erfüllt ist, dünne Bleche oder Blätter von Silber oder Kupfer hineinbringt, so entzünden sich dieselben und verbrennen, und das Product ist eine Verbindung von Schwefel mit dem Metalle. Die Ursache des Feuers ist hier dieselbe, als wenn Körper in Sauerstoff brennen. Hare hat eine Methode aufgefunden, um mit Leichtigkeit diese Verbrennung der Metalle in Schwefelgas zu zeigen. Man nimmt ein Flintenrohr, erhitzt das Schwanzschraubenende zum Glühen, und wirft ein Stück Schwefel hinein, der sich sogleich in Gas verwandelt. Man verkorkt die Oeffnung, wodurch dann das Gas langsam durch das Zündloch herausgeblasen wird. Hält man nun einen Metalldraht davor, so entzündet er sich, brennt und verwandelt sich in Schwefelmetall. Das Schwefelgas brennt selbst in Berührung mit der Luft, und dadurch wird das Metall hinlänglich stark erhitzt, um sich in dem noch unverbrannten Theile zu entzünden. Die Verbrennung von Eisendraht auf diese Weise ist besonders glänzend. Dasselbe Verbrennungs-Phänomen entsteht auch, wenn man pulverförmige Metalle, z. B. Kupfer, Eisen, Silber, Antimon, in richtigen Atomverhältnissen genau mit trockenem Schwefelpulver vermischt, und das Gemenge wenige Grade über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt. Die Masse fängt dann auf einmal an zu rauchen und einen Augenblick darauf lebhaft glühend zu werden, während der Schwefel sich mit dem Metall vereinigt. Kupfer, reducirt durch Wasserstoffgas bei einer so gelinden Hitze, dass die Masse dabei nicht glühend wurde, verbindet sich mit Schwefelblumen beim Zusam-



manreiben unter Feuer-Erscheinung, ohne dass es dazu einer äußern Erhitzung bedarf.

Wird der Schwefel im geschmolzenen Zustande mit einem brennenden Körper berührt, so entzündet er sich mit blauer Flamme, und dabei bildet er mit Sauerstoff eine gasförmige Verbindung von wohlbekanntem säuerlichen und erstickenden Geruch, die *schweflige Säure*. Durch Verbrennung des Schwefels selbst in reinem Sauerstoffgas, entsteht keine andere Verbindung mit Sauerstoff, als nur jene.

Streicht man Schwefel gegen einen heißen Ziegelstein, der jedoch nicht so heiß ist, dass sich der Schwefel entzündet, was leicht daran zu erkennen ist, dass kein Geruch nach schwefliger Säure entsteht, so sieht man von dem Schwefel, der geschmolzen ist und sich an dem Ziegelsteine befestigt hat, einen weißgelben Rauch aufsteigen. Stellt man den Versuch in einem dunklen Zimmer an, so sieht man eine hohe blaue Flamme von den gestrichenen Stellen aufsteigen, deren Licht hinreichend ist, um gesehen zu werden, aber nicht um andere Gegenstände zu erleuchten. Dieses Lichtphänomen ist nicht Folge einer Verbrennung, sondern es scheint mit der Verdunstung und der darauf folgenden Condensirung des Schwefels im Zusammenhang zu stehen. Dasselbe findet statt, wenn man Aether (eine sehr flüchtige brennbare Flüssigkeit) im Dunklen auf einen heißen Ziegelstein tropft, der aber nicht so heiß ist, dass sich der Aether entzünden könnte. Beim Phosphor werden wir sehen, dass sein Leuchten im Dunklen zu derselben Klasse von Lichtentwickelungen gehört.

Durch den katalytischen Einfluss von Platinschwamm kann die Oxydation des Schwefels auf Kosten der Luft bis zur Bildung von Schwefelsäure gebracht werden. Leitet man ein Gemenge von schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas, oder auch atmosphärischer Luft, durch ein mit Platinschwamm gefülltes und bis zu  $+ 300^{\circ}$  oder darüber erhitztes Rohr, so verbindet sich das schwefligsaure Gas mit dem Sauerstoffgas in der Berührung mit dem Platinschwamm; sind die Gase wasserfrei, so erhält man wasserfreie Schwefelsäure, die in Dampf- form aus dem Rohr hervortritt und sich dann in fester Gestalt in dem vorgelegten Recipienten absetzt. Sind sie dagegen wasserhaltig, so geschieht die Verbindung viel leichter, und

man erhält wasserhaltige flüssige Schwefelsäure, vermischt mit mehr oder weniger wasserfreier Säure.

Der Schwefel verbindet sich in 5 verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff, die mit folgenden Symbolen ausgedrückt werden können:  $\text{S}$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}^2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2$  und  $\text{S}$ ; diese Verbindungen sind alle Säuren und sollen bei diesen beschrieben werden.

Mit dem *Wasserstoff* bildet der Schwefel eine eigene Säure, die *Schwefelwasserstoffsäure* (*Wasserstoffsulfid*), deren nachher unter den Wasserstoffsäuren ausführlicher erwähnt werden soll. Die Verbindung geht nicht unmittelbar vor sich, so dass man Schwefel in Wasserstoffgas schmelzen und sublimiren kann, ohne sie zu erhalten. Aber wenn ein Schwefelmetall in einer verdünnten Säure aufgelöst wird, und das Metall, wenn es sich auf Kosten des Wassers oxydirt, seinen Schwefel an demselben Punkte, wo es Wasserstoff entwickelt, frei werden lässt, so verbinden sich beide zu Schwefelwasserstoff. Es ist sehr häufig der Fall, dass sich die Körper in isolirter Gestalt nicht mit einander verbinden, dass sie aber sogleich die Verbindung eingehen, wenn sich beide im Entstehen berühren. Man nennt dies den Entstehungszustand (*status nascens*). — Selbst der Stängenschwefel enthält einen kleinen Antheil Wasserstoff, der nicht durch Schmelzen abgeschieden werden kann, und der ungefähr 0,004 vom Gewichte des Schwefels beträgt. Er offenbart sich als Wasser, wenn Schwefel mit einem wasserfreien Metalloxyde vermischt und erhitzt wird. — Eine andere Verbindung von Schwefel mit einem geringen Antheile Wasserstoff erhält man, wenn Schwefel mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und die Auflösung dann mit einer Säure vermischt wird. Der Schwefel fällt dabei in Form eines weissen Pulvers nieder, welches, gewaschen und getrocknet, in der Pharmacie *Sulphur praecipitatum* (Schwefelmilch) genannt wird. Wird er geschmolzen, so entweicht etwas Schwefelwasserstoffgas, und der Schwefel wird nach dem Erkalten gelb und eben so, als wie vor der Verbindung mit dem Alkali. — Es giebt noch eine andere Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff in Form eines ölartigen Liquidums, wovon ich beim Schwefelwasserstoffe reden werde.

Zum *Stickstoff* hat der Schwefel nur ein schwaches Vereinigungstreben. Sie können sich nicht unmittelbar mit ein-

ander verbinden, aber es ist möglich, aus einer Verbindung, die aus Schwefel, Chlor und Ammoniak besteht, auf chemischem Wege einen Schwefelstickstoff abzuscheiden, in Gestalt eines pulverförmigen, gelben oder grünlichgelben Körpers, der aus 1 Doppelatom Stickstoff und 3 Atomen Schwefel zusammengesetzt ist, und welcher in die Classe der Sulfide gehört, bei denen er weiter unten beschrieben werden soll.

Der Schwefel ist auflöslich in alkalischer Lauge, in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, ferner in Steinöl, fetten Oelen, und unter gewissen Umständen auch in Alkohol und Aether, wie an seinem Orte beschrieben werden soll.

Er wird zu mannigfaltigem Behufe in den Künsten und Gewerben angewendet, so wie auch in der Heilkunst als inneres und äußeres Mittel.

#### IV. P h o s p h o r.

Den Namen Phosphor hat dieser Körper von seiner Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, erhalten (von  $\varphi\omega\varsigma$ , Licht, und  $\varphi\acute{\epsilon}\varphi\omega$ , ich führe). Er kommt in der Natur niemals für sich vor, sondern muss künstlich dargestellt werden. Der Phosphor findet sich als Bestandtheil verschiedener Mineralien, der meisten Pflanzen und aller Thiere, bei welchen letzteren er sich in besonderer Menge in den Knochen vorfindet.

Der Phosphor wurde im Jahre 1669 zu Hamburg von einem bankerotten Kaufmann, Namens Brand, entdeckt, der seine Darstellung lange geheim hielt. Da er indessen nicht verheimlichen konnte, dass er ihn aus Harn gewann, so versuchte auch Kunkel, ein damals lebender Chemiker, ihn hervorzubringen. Dies glückte ihm auch, und die Darstellung des Phosphors wurde nach und nach immer bekannter, bis Marggraf und zuletzt Scheele, eine vortheilhaftere Darstellung desselben aus einem richtigern chemischen Gesichtspunkte lehrten.

Seine Darstellung geschieht fabrikmäßig. Sie erfordert einen hohen und anhaltenden Wärmegrad, und es ist daher schwierig, taugliche Gefäße dazu zu erlangen. Im Kleinen macht man den Phosphor aus Phosphorsäure, deren Bereitung ich weiter unten beschreiben werde. Drei Theile geschmolzene und wieder erstarrte Phosphorsäure werden in einem erhitzten Glas- oder Porphyrmörser schnell gepulvert, und mit einem

Theile fein gestofsener Holzkohle gemengt. Man bringt hierauf das Gemenge so schnell als möglich in eine auswendig mit Thon und Sand beschlagene gläserne, oder noch besser in eine Porzellan-Retorte. Der Hals derselben wird in einen kleinen Glaskolben geführt, der so weit mit Wasser gefüllt ist, dass die Mündung des Halses davon bedeckt wird. Die Retorte wird dann in einen guten Zugofen eingelegt und vorsichtig bis zum vollen Weifsglühen erhitzt. Hierbei verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoff der Phosphorsäure theils zu Kohlensäure, grösstentheils aber zu Kohlenoxydgas, welche beide als Gas entweichen, der Phosphor aber wird frei und destillirt in Tropfen über, welche im Wasser niederfallen und erstarren. Gegen den Schluss der Arbeit geht zugleich eine brennbare Gasart mit über, die einen unangenehmen Geruch hat und vielen Phosphor enthält.

Man kann auch Phosphor erhalten, wenn man frischen Harn mit salpetersaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Quecksilber fällt, dann den Niederschlag, der aus einer Verbindung der Phosphorsäure mit dem angewandten Metalloxyd besteht, mit  $\frac{1}{4}$  Kohlenpulver mengt und auf die vorhergehende Weise übertreibt. Das phosphorsaure Blei erfordert indessen eine so hohe Temperatur, dass der Versuch in Glasgefäßen niemals glückt. Es ist daher besser, bei kleinen Versuchen den Niederschlag mit Quecksilber zu machen, weil dieses leichter reducirt wird.

Wenn der Phosphor während der Destillation nicht im Wasser aufgefangen und abgekühlt wird, so entzündet er sich in der Vorlage und verbrennt, wobei das Gefäß von der Hitze zersprengt wird.

Mit den geringsten Kosten erhält man den Phosphor aus verglastem sauren phosphorsauren Kalk, welcher mit Kohlenpulver gemengt, und in einer passenden Vorrichtung destillirt wird. Im Großen wird er stets aus diesem Salze bereitet, und zwar auf die Weise, dass man eine syrupsdicke Auflösung desselben mit so viel Kohlenpulver mengt, bis sie zu einer halbtrockenen Masse geworden ist, die man dann gut durcheinander arbeitet und in einem eisernen Topfe, unter stetem Umrühren, trocknet. Man sieht die Masse nicht eher als getrocknet an, als bis sie dunkel gegläht hat, wo man sie dann abkühlt, und so schnell als möglich in eine steinerne

Retorte bringt, die vorher mit feuerfestem Thone beschlagen worden ist. Statt einer Vorlage kittet man ein Kupferrohr an, welches weit genug ist, um den Hals der Retorte umfassen zu können, und dieses Rohr wird einige Zoll weit vom Retortenhalse so umgebogen, dass ein Theil davon gerade niederwärts geht. Dieser niedersteigende Schenkel des Rohres wird in eine Flasche mit weiter Oeffnung geführt, welche man so weit mit Wasser gefüllt hat, dass dasselbe eine, oder ein paar Linien höher als die Oeffnung des Rohres steht, welche daher unter dem Wasserspiegel sich befindet. Die Flasche wird um das Rohr herum mit einer Korkscheibe verschlossen, durch welche nebenbei eine dünne Glasröhre hineingesteckt wird, um den bei der Destillation sich entwickelnden Gasarten einen Ausweg zu verschaffen. Die Retorte wird in einen Ofen eingesetzt, der mit einem gewölbten Aufsatz versehen ist, der über und um die Retortenkugel gestellt werden kann, so dass diese auf allen Seiten erhitzt wird. Das Anfeuern geschieht anfangs äußerst langsam, so dass die Retorte etwa in 4 Stunden erst zum Glühen kommt; dann giebt man aber so lange volles Feuer, als man noch etwas Phosphor durch das Kupferrohr in das Wasser herabfallen sieht, was, nach der Größe der Retorte, 15, 24 bis 30 Stunden fort dauern kann. Eine Retorte, die zwei Quart fasst und mit jenem kohlehaltigen Gemenge ziemlich angefüllt ist, kann ungefähr ein Pfund Phosphor geben.

Eine noch vortheilhaftere Methode zur Darstellung des Phosphors möchte endlich die von Wöhler vorgeschlagene sein, welche wenigstens bei Versuchen im Kleinen ein günstiges Resultat gab. Man vermischt Beinschwarz, d. h. Pulver von verkohlten Knochen, die ein inniges Gemenge von Kohle mit phosphorsaurem Kalk sind, mit feinem Quarzsand und noch etwas Kohlenpulver, und setzt das Gemenge in feuerfesten thönernen Cylindern einer sehr hohen Temperatur aus. An die Mündung der Cylinder ist ein gebogenes kupfernes Rohr angebracht, welches mit dem andern Schenkel in ein Gefäß mit Wasser taucht. Diese Operation gründet sich darauf, dass die Kohle, wiewohl sie für sich nicht den phosphorsauren Kalk zu zersetzen vermag, dies doch bei Gegenwart der Kieselsäure bewirkt, die sich mit der Kalkerde zu verbinden strebt. Da nun die Phosphorsäure nicht mehr durch die Vereini-

gungskraft dieser letztern vor der Einwirkung der Kohle bewahrt ist, so entstehen Kohlenoxydgas und Phosphor, die entweichen, und eine Verbindung von Kieselsäure mit Kalkerde, die in den Cylindern zurückbleibt \*).

Den erhaltenen Phosphor formt man auf folgende Weise in Stangen. Man zerschneidet ihn nämlich unter Wasser und legt ihn in eine Barometerröhre, oder noch lieber in eine conische Röhre, verschließt die engere Oeffnung derselben gut mit einem Korke, gießt dann auf den Phosphor Wasser, und stellt die Röhre in ein Gefäß mit kochend heißem Wasser. Der Phosphor schmilzt dabei und bildet eine Stange, die nach dem Erkalten herausgenommen wird. Die Unreinigkeiten, die er etwa enthält, und die größtentheils aus kohlehaltigem Phosphor bestehen, fließen beim Schmelzen heraus und können dann abgesondert werden. Sonst pflegte man ihn theils noch einmal zu destilliren, theils unter warmem Wasser durch sämisch gegerbtes Ziegenleder zu pressen. Ist der Phosphor sehr roth, so muss man ihn erst in etwas erwärmtem ätzenden Ammoniak, und dann in warmem Weingeist schmelzen, wodurch er seine helle und klare Farbe erhält.

Der Phosphor ist im ganz unveränderten Zustande vollkommen farblos und durchsichtig; gewöhnlich aber hat er eine blass gelbliche Farbe und ist nur durchscheinend. Er nimmt selten eine regelmäßige Krystallform an, kann aber zum Krystallisiren gebracht werden, wenn man in einem bedeckten Gefäße in kochendheißer Naphtha soviel Phosphor auflöst, als darin löslich ist, und dann die Auflösung langsam

---

\*) Das bei der Darstellung des Phosphors sich entwickelnde Gas besteht aus Kohlen säuregas, welches durch Kalkwasser entfernt werden kann, und einer andern, unangenehm phosphorartig riechenden, mit Phosphorsäure brennenden Gasart, welche bei ihrer Verbrennung, außer Phosphorsäure auch Kohlen säure und Wasser bildet. Dieses Gas, welches von Trommendorff als ein eigenthümliches phosphorhaltiges Kohlenwasserstoffgas betrachtet wurde, möchte indessen nur aus einem Gemenge von Kohlenoxydgas mit etwas Phosphorwasserstoffgas oder etwas Wasserstoffgas, in welchem Phosphor verdampft ist, bestehen. Durch die Entstehung dieses Gases indem es so viel Phosphor gasförmig mit wegführt, wird übrigens die Ausbeute an Phosphor ziemlich vermindert; daher man versucht hat dasselbe in einem Apparate zu verbrennen, in welchem man wenigstens die sich bildende Phosphorsäure auf sammeln kann.

abkühlen lässt, wodurch derjenige Theil des Phosphors, welchen die kochendheisse Naphtha mehr, als kalte, aufgelöst behalten kann, sich in Krystallen absetzt. Mitscherlich hat gezeigt, dass die Krystallform des Phosphors ein Rhombendodecaëder ist. Nach seiner Angabe erhält man ihn dadurch am leichtesten krystallisirt, dass man Schwefel mit mehr als seinem doppelten Gewichte Phosphor zusammenschmilzt und unter Wasser langsam erkalten lässt, wobei ein Theil des Phosphors in ziemlich großen, durchsichtigen, schwach gelblichen Krystallen anschießt. Dieselbe Krystallform nimmt er auch an, wenn man ihn in gelinder Wärme in Chlorphosphor bis zur völligen Sättigung auflöst und die Lösung sehr langsam erkalten lässt.

Der Phosphor hat, gleich dem Schwefel, mehrere allotropische Zustände, die sich deutlicher, als es bei diesem der Fall ist, auch in seinen Verbindungen mit anderen Körpern fortsetzen.

Wegen seiner leichten Verbrennlichkeit muss der Phosphor unter Wasser aufbewahrt werden. Dabei bedeckt er sich, so durchsichtig wie er vorher war, mit einem erdig aussehenden weissen Ueberzug, dessen Dicke langsam zunimmt, so dass viele Jahre darauf hingehen, ehe die Veränderung bis in die Mitte gedungen ist. Nach Böttger soll diese Veränderung viel schneller vor sich gehen, wenn man den Phosphor in einer verschlossenen Flasche geschmolzen unter Wasser erhält, bei einer Temperatur, die nicht  $+ 40^{\circ}$  übersteigt. Sobald er sich dann mit einer Haut bedeckt hat, welche die Fortsetzung der Veränderung verhindert, so berührt man ihn mit einem reinen Eisendraht, wodurch die Haut sogleich zerspringt und die Theile davon sich von dem Phosphor ablösen. Setzt man diese Operation fort, so lange noch unveränderter Phosphor übrig ist, so kann man auf diese Weise in kurzer Zeit viel von diesem weissen Körper darstellen. Der Phosphor ist nun milchweiss und völlig undurchsichtig, aber noch weich, so dass er wieder in eine Masse zusammengeknetet und das Wasser ausgedrückt werden kann, worauf er weissem Wachs gleicht. Dabei raucht er in der Luft und leuchtet wie gewöhnlicher Phosphor. Die ersten Versuche, welche zur Bestimmung seiner Verschiedenheit von gewöhnlichem Phosphor angestellt wurden, ließen vermuthen, dass er eine Verbindung des Phos-

phors mit Wasser, ein Phosphorhydrat sei. Aber H. Rose hat gezeigt, dass er im luftleeren Raume über Schwefelsäure alles Wasser, das er enthält, verlieren kann, ohne dabei seine Eigenschaften zu verändern. Er ist also nichts anderes, als eine Veränderung im allotropischen Zustand des Phosphors, wobei er schwerer schmelzbar geworden ist, als vorher. Er schmilzt unter Wasser bei  $+ 43^{\circ}$  und geht dabei in seinen gewöhnlichen durchsichtigen Zustand zurück, ohne dabei sein Gewicht zu verändern. Wenn man nach Böttger's Angabe den Phosphor mit einer Lösung von Kali in mit Wasser vermischem Alkohol, der 70 bis 80 Procent Alkohol enthält, gelinde erhitzt, so schmilzt er unter schwacher Gasentwicklung und wird augenblicklich durchsichtig und farblos. Lässt man ihn in der Flüssigkeit erkalten, so erhält er sich lange Zeit flüssig. Gießt man aber die Flüssigkeit ab und schüttelt sogleich eiskaltes Wasser wieder darauf, so erstarrt er und wird schneeweiss, aber so spröde, dass er unter dem Wasser zu einem krystallinischen Pulver zerdrückt werden kann. Er erstarrt ebenfalls, während er noch in der alkalischen spirituösen Flüssigkeit liegt, wenn man ihn damit einige Grade unter dem Gefrierpunkte abkühlt. Nach der Behandlung mit Kali und Alkohol bietet er verschiedene Eigenthümlichkeiten dar. Hat man die spirituöse Flüssigkeit abgossen und ist das Wasser welches man darauf gießt,  $+ 15'$  warm, so erstarrt er selbst nach langer Zeit nicht; berührt man ihn dann mit einem Eisensstabe, so erstarrt er augenblicklich. Schüttelt man ihn vorher mit dem Wasser, so dass er sich in mehrere Kugeln theilt und berührt dann eine von diesen mit dem Eisen, so erstarren alle gleichzeitig. Liegt er lange unter dem Wasser, ohne dass man ihn mit Eisen berührt, so erstarrt er zuletzt von selbst, worauf er wie weisses Wachs aussieht. Wird der flüssige Phosphor, nach dem Abgießen der spirituösen Flüssigkeit etwa 3 Minuten lang mit einer Lösung von kaustischem Kali erhitzt, die Lösung dann wieder abgossen und der Phosphor durch Abwaschen mit eiskaltem Wasser von der Kaliflüssigkeit befreit, so erstarrt er zuweilen mit vollkommener Beibehaltung seiner Durchsichtigkeit. Die Ursachen dieser Ungleichheiten können wir noch nicht auf befriedigende Weise erklären.

Thénard hat eine Eigenthümlichkeit in der Aggregation



des Phosphors entdeckt, die darin besteht, dass er bei plötzlicher Abkühlung, indem er z. B. in geschmolzenem Zustande in eiskaltes Wasser gegossen wird, durch dieses augenblickliche Festwerden eine schwarze Farbe annimmt, dieselbe aber wieder beim Schmelzen verliert.

Das Licht bringt eine andere Veränderung im Phosphor hervor, deren innere Natur unbekannt ist und wobei, soviel man bis jetzt in Erfahrung gebracht, sein Gewicht nicht verändert wird. Der Phosphor wird nämlich durch das Licht geröthet, und dies geschieht nicht nur im luftleeren Raume, und selbst in der Leere des Barometers, sondern auch im Stickgas, Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas, unter Wasser, Spiritus, Oel und anderen Flüssigkeiten; und wenn man den Phosphor, in Aether, Oel oder Wasserstoffgas aufgelöst, dem Sonnenlichte aussetzt, so wird er sogleich als rother Phosphor daraus abgeschieden. Sehr leicht ist er dieser Veränderung im violetten Lichte, oder in Gefäßen von violettem Glase unterworfen. Das Sonnenlicht schmilzt den Phosphor leicht im Stickgase, nicht aber im Wasserstoffgase, und im leeren Raume des Barometers sublimirt er sich in Gestalt glänzender rother Schuppen.

Das specifische Gewicht des Phosphors wird zu 1,77 angegeben. Aber es ist nicht so genau bestimmt worden, dass man wüsste, ob Verschiedenheiten in dem specifischen Gewicht stattfinden nach dem ungleichen Zustande von farblosem und durchsichtigem, weißem, rothem oder schwarzem Phosphor. Seine specifische Wärme ist nach Regnault = 0,1877; aber nach Dulong und Petit = 0,385; oder ungefähr doppelt so groß. In seinem gewöhnlichen, halb durchsichtigen Zustande ist der Phosphor bei 0° und darunter spröde und lässt sich brechen mit krystallinisch-strahligen Bruchflächen. Bei mittlerer Lufttemperatur ist er biegsam und weich, ungefähr wie Wachs. Aber er darf nicht mit bloßen Händen gehandhabt werden, weil er sich sehr leicht entzündet, oft wenn man es am wenigsten vermuthet und ohne sichtbare Veranlassung. Die Brandwunden, welche dadurch entstehen, sind höchst schmerzhaft und schwierig zu heilen. Der Phosphor lässt sich wegen seiner Weichheit schwierig in Pulverform bringen; man schmilzt ihn unter Wasser bei + 40° und schüttelt ihn dann heftig damit, bis er darin erstarrt ist, wodurch man ihn in feine

Kügelchen zertheilt erhält. Die feinsten trennt man hernach durch Schlämmen von den gröfseren, und behandelt diese auf dieselbe Weise von neuem. Nach Böttger wird diese Vertheilung des Phosphors zu einem feinen Pulver auf eine höchst bemerkenswerthe Weise erleichtert, wenn man ihn in einer Lösung von Harnstoff in 8 bis 10 Theilen Wasser schmilzt und ihn dann damit schüttelt. Er vertheilt sich dabei viel feiner, und man kann die Masse, nachdem sie durch Schütteln gut vertheilt ist, selbst durch Zusatz von kaltem Wasser abkühlen, ohne dass er wieder in gröfsere Kugeln zusammengeht. Der Harnstoff wird dann mit kaltem Wasser mit der Vorsicht abgewaschen, dass das Phosphorpulver stets mit dem Wasser bedeckt bleibt, und hierauf das Pulver unter dem Wasser aufbewahrt.

Der Schmelzpunkt des Phosphors ist  $+ 35^{\circ}$  R. Geschmolzen ist er durchsichtig und farblos. Kurz vor dem Schmelzen dehnt er sich, nach Versuchen von Erman jun., um 3,14 seines Volumens aus. Wird Phosphor in einem Gas geschmolzen, welches kein Sauerstoffgas enthält, und darin allmähig höher erhitzt, so fängt er bei  $+ 103^{\circ}$  an zu rauchen und abzudunsten. Bei  $+ 290^{\circ}$  kommt er ins Kochen, wobei er sich in ein farbloses Gas verwandelt, welches sich in dem Retortenhalse zu klaren Tropfen condensirt, die allmähig in die Vorlage herabfliefsen und darin erstarren. Dabei findet es zuweilen statt, dass einzelne Tropfen in dem Retortenhalse sich 24 Stunden lang und länger flüssig erhalten, nachdem sie bereits schon erkaltet waren, aber sie erstarren augenblicklich und werden nur durchscheinend, wenn man sie mit einem harten Körper berührt. Die Destillation des Phosphors kann als ein Reinigungsprocess desselben angewandt werden; denn da zu seiner Bereitung zuweilen weniger reine Materialien angewendet werden, so kann er Arsenik, Zinn und Antimon enthalten, welche dabei in Gestalt von Phosphor-Verbindungen in der Retorte zurückbleiben, weil sie weniger flüchtig sind, als der Phosphor. Das Phosphorgas hat nach Dumas' Wägung 4,355, und nach Mitscherlich's Wägung = 4,58 specifisches Gewicht. Aber es ist, gleichwie bei dem Schwefel, das Gas von einem gewissen allotropischen Zustande, und es entspricht nicht dem specifischen Gewicht, welches der Phosphor besitzen muss in Rücksicht auf sein Atomgewicht,

welches der Zahl 2,1678 entspricht, oder nur der Hälfte von der vorhin angeführten Zahl, und wir werden weiter unten sehen, dass der Phosphor in dem Phosphorwasserstoffgase nach diesem letztern specifischen Gewicht enthalten ist. Das Atomgewicht des Phosphors ist = 196,143 und sein Symbol P. Aber mit anderen Körpern verbindet er sich stets zu einem Doppelatom, welches mit P ausgedrückt wird und 392,286 wiegt.

Wir haben angeführt, dass der Phosphor seinen Namen von der Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, erhalten hat. Diese Eigenschaft, im Dunkeln ein schwaches Licht zu verbreiten, welches hinreicht, gesehen zu werden, aber zu schwach ist, zu erleuchten, hat man als eine Folge von einer schwachen Verbrennung erklärt, weil der Phosphor das Vermögen besitzt, sich bei gewöhnlichen Lufttemperaturen und selbst unter 0° mit Sauerstoff aus der Luft zu verbinden; aber dies kann nicht die Ursache der Licht-Entwicklung sein, denn das Licht, welches sich bei seinen Oxydationen entwickelt, besteht in einer Hervorbringung von Wärme, die sich häufig bis zur Feuererscheinung steigert. Hier ist dies durchaus nicht der Fall; wenn bei diesem Licht-Phänomen, als Folge der Bindung von Sauerstoff, etwas Wärme entwickelt wird, so ist sie so geringe, dass die Temperatur des Phosphors, wenn die kalte Luft freien Zutritt hat, dadurch nicht auf eine bemerkenswerthe Weise erhöht wird. Betrachtet man ein Stückchen Phosphor, welches in der Luft gehalten wird, so sieht man, dass es sich mit einem schwachen weissen Rauch umgibt, und bringt man es dann an einen dunkeln Ort, so sieht man, dass es der Rauch ist, welcher leuchtet. Hier findet also ganz dasselbe statt, wie wenn Schwefel im Dunkeln an einen heißen Ziegelstein gestrichen wird, der nicht heiß genug ist, um ihn zu entzünden. Es ist in beiden Fällen eine Verdunstung, welche von einem Licht-Phänomen begleitet wird. Aber beim Phosphor ist es der Fall, dass sich zugleich der Dampf oxydirt, wodurch eine geringe Temperatur-Erhöhung entsteht. Dass die Ursache der Licht-Entwicklung ganz getrennt ist von der Ursache der Wärme-Entwicklung, welche von der Vereinigung des Phosphors mit Sauerstoff abhängt, ergibt sich daraus, dass der Phosphor in Stickgas und in Wasserstoffgas, welche keinen Sauerstoff enthalten, leuchtet,

so wie auch im luftleeren Raume, selbst über Quecksilber im Barometer. Dieses Leuchten dauert so lange fort, bis der Raum so viel gasförmigen Phosphor enthält, als dem Verdunstungsvermögen des Phosphors bei der Temperatur entspricht. Hat er bei einer niedrigeren Temperatur zu leuchten aufgehört, so fängt er zu leuchten wieder an, wenn man die Temperatur langsam erhöht. Aber beim Leuchten des Phosphors finden noch viele Sonderbarkeiten statt, die wir noch nicht erklären können. So leuchtet er in gewissen Gasarten, am besten von allen in Stickgas; dagegen leuchtet er nicht in anderen Gasen, und gewisse gasförmige Körper unterbrechen sehr plötzlich sein Leucht-Vermögen, wenn man sie, auch in geringer Quantität, den Gasen beimengt, in welchen er leuchtet.

Der Phosphor verdunstet in stickstofffreiem Sauerstoffgas, aber er leuchtet darin nicht eher, als bis die Temperatur auf  $+ 24^{\circ}$  gestiegen ist. Dann fängt er an, sehr stark zu leuchten, aber er oxydirt sich auch so lebhaft, dass er anfängt zu schmelzen und dann sehr bald sich zu entzünden. Erhält man Phosphor lange Zeit in Sauerstoffgas bei  $+ 15^{\circ}$ , so erhält man ein mit gasförmigem Phosphor gemengtes Sauerstoffgas, welches, wenn man es im Dunkeln zu Stickgas oder zu atmosphärischer Luft lässt, einige Augenblicke einen schwachen Phosphorschein hervorbringt.

Diejenigen gasförmigen Körper, welche das Leuchten des Phosphors in Stickgas oder in atmosphärischer Luft ganz verhindern, wenn man sie damit vermischt, sind: Chlorgas, Kohlenwasserstoffgas im Maximum (Elaylgas), Schwefelwasserstoffgas, schwefligsaures Gas, Schwefelkohlenstoff, einige flüchtige Körper organischen Ursprungs, als Aether, Alkohol, Naphtha Petroleum, Terpentinöl, Kreosot, Eupion; wahrscheinlich ist ihre Anzahl noch weit größer. Dagegen wird das Leuchten nicht durch andere Körper verhindert, welche mit diesen die größte Analogie haben, z. B. Bromgas, Chlorwasserstoffsäure, Campher, kohlen-saures Ammoniak. Hierbei scheint mit dem Leuchten des Phosphors auch seine Oxydation in der Luft unterbrochen zu werden, was auszuweisen scheint, dass der Einfluss dieser Körper, wenn er auch zuweilen auf chemischen Wirkungen beruhen kann, wohl hauptsächlich katalytischer Natur ist.

Der Phosphor leuchtet in verdünnter Luft weit stärker als beim gewöhnlichen Luftdruck, deshalb ist auch von den gasförmigen Körpern, die sein Leuchten verhindern, eine größere Menge erforderlich, in dem Maße, als die Luft verdünnt ist. Nach Graham kann Phosphor in atmosphärischer Luft, die mit einem gleichen Volumen eines Kohlenwasserstoffgases, des sogenannten ölbildenden Gases, gemengt ist, bis zu  $+100^{\circ}$  erhitzt werden, ohne weder zu leuchten, noch sich zu entzünden. Bei  $+13^{\circ}$  wird das Leuchten des Phosphors in der Luft von  $\frac{1}{450}$  des Luftvolumens ölbildendem Gas, von  $\frac{1}{150}$  Aetherdampf, von  $\frac{1}{120}$  Steinöldampf, und von  $\frac{1}{444}$  Terpentindampf verhindert. Es wird dabei kein Sauerstoff aus der Luft aufgesogen, und ihr Volumen vermindert sich nicht bemerkbar in 24 Stunden. Graham fand, dass, wenn die Luft um  $\frac{1}{2}$  verdünnt wird, ein Procent ölbildendes Gas zur Verhinderung des Leuchtens erforderlich war; wurde sie zur Hälfte verdünnt, so seien 2 Procent, zu zwei Dritttheil  $3\frac{1}{2}$  Procent, und bis zu  $\frac{1}{10}$  verdünnt, seien 10 Procent ölbildendes Gas erforderlich.

Wenn Phosphor in einer Flasche unter Wasser aufbewahrt wird, so oxydirt er sich auf Kosten der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft theils zu Oxyd, theils zu phosphoriger Säure, und das Wasser wird säuerlich. Dieses Wasser besitzt die sonderbare Eigenschaft, dass es in einer wohl verkorkten Flasche leuchtet, so oft es darin umgeschüttelt wird, und bisweilen, ohne wahrnehmbare äußere Ursachen, einen schnell vorübergehenden Schein von sich giebt. Wenn man aus schwarzem Papier eine Figur ausschneidet und diese dann auf eine solche Flasche klebt, so erscheint im Dunkeln eine leuchtende Figur, wenn die Flasche geschüttelt wird. Wenn man den Propf öffnet, oder derselbe nicht fest schließt, so verschwindet das Leuchtungs-Vermögen des Wassers augenblicklich, und kehrt erst dann wieder zurück, wenn die Flasche wieder eine Zeit lang luftdicht verschlossen gestanden hatte. — Auch dieses ist eine noch nicht erklärte Erscheinung.

*Phosphor mit Sauerstoff.* Das Vereinigungsstreben des Phosphors zum Sauerstoff in der Luft fängt schon mehrere Grade unter  $0^{\circ}$  an sich zu zeigen, und nimmt dann mit der Temperatur zu. Aber es hängt auch, wie wir gesehen haben, mit seinem Vermögen zu leuchten zusammen, so dass das, was das eine befördert, auch das andere befördert. Dieser Um-

stand scheint darauf zu beruhen, dass das Gas, worin er mit Licht-Entwicklung abdunsten kann, auch katalytisch die Oxydation befördert, ohne daran Theil zu nehmen. Deshalb verdunstet er bei niedrigeren Temperaturen in absolut stickstoff-freiem Sauerstoffgas, ohne oxydirt zu werden, aber ist Stickgas darin eingemengt, so oxydirt er sich zugleich bei der Verdunstung.

In atmosphärischer Luft entzündet er sich unter gewöhnlichem Druck bei  $+75^{\circ}$ ; er brennt dann mit einer stark leuchtenden Flamme, und entwickelt eine sehr hohe Temperatur. Dabei bildet sich Phosphorsäure. Nach Versuchen von Walter soll für jedes Atom Sauerstoff, welches sich mit Phosphor zu Phosphorsäure verbindet, doppelt so viel Wärme entwickelt werden, als wenn es sich mit Wasserstoff zu Wasser verbindet. Das Product dieser Verbindung ist feste Phosphorsäure, von der jedoch der größte Theil in Gestalt eines weissen Schnee's dem aufsteigenden Luftstrom folgt. Aber auf der Stelle, wo der Phosphor lag, bleibt eine weisse Masse mit rothen Flecken zurück. Die weisse Masse ist Phosphorsäure, welche mit Wasser aufgelöst werden kann, und der rothe Körper, welcher dann unaufgelöst bleibt, ist Phosphoroxyd.

Aber auch diese Entzündung in der Luft wird häufig durch katalytische Einflüsse bei einer viel niedrigeren Temperatur bedingt, die auch das Anfassen des Phosphors mit bloßen Händen so gefährlich machen. Dies zeigt sich am besten in verdünnter Luft, wo sich der Phosphor im Allgemeinen leichter entzündet, als unter ihrem gewöhnlichen Druck. Z. B. unter der Glocke einer Luftpumpe entzündet sich der Phosphor von selbst wenn er mit Harz gemengt, und auf etwas Baumwolle gelegt wird, und brennt mit einer schwachen, aber hohen Flamme. Dieser Versuch gelingt nicht, wenn die Stiefel der Luftpumpe nicht weit sind, und die Verdünnung nicht schnell vor sich geht. Man kann auch auf einen, bereits luftleer gemachten Recipienten ein kleines Gefäß aufschrauben, welches den Phosphor enthält, und die Verbindungsröhre zwischen beiden öffnen, wodurch die Entzündung ebenfalls stattfindet. Anstatt des Harzes kann man auch Schwefel anwenden. Bestreut man eine trockene Stange von Phosphor stellenweise mit Harz oder Schwefel, und bringt sie dann unter den Recipienten der Luftpumpe, so bemerkt man, dass, beim Auspumpen der Luft

der Phosphor auf den bestreuten Stellen mehr zu leuchten anfängt, und dass dieses Leuchten mit der Verdünnung der Luft zunimmt, bis sich der Phosphor endlich entzündet. Die Ursache dieser Wirkung des aufgestreuten Schwefel- oder Harzpulvers oder der Einhüllung in Baumwolle, scheint eine Erklärung gefunden zu haben durch die Beobachtung von Bache, dass die meisten Pulver, z. B. von Kohle, Schwefelmetallen, Salzen, Kalk, Kreide, Alkali, womit der Phosphor stellenweise bestreut wird, schon in Luft von gewöhnlichem Druck an der Stelle, wo sie liegen, eine Temperatur-Erhöhung veranlassen, wodurch der Phosphor daselbst zu schmelzen anfängt; und dass, wenn die Lufttemperatur  $+ 16^{\circ}$  und darüber ist, er sich auch bei gewöhnlichem Druck auf einem dieser Punkte entzündet, besonders beim Bestreuen mit Kohlenpulver.

Wenn sich der Phosphor langsam in der Luft oxydirt, so entsteht ein niedrigerer Oxydationsgrad, phosphorige Säure genannt, die sich im Augenblicke ihrer Bildung aus dem Dampf des Phosphors condensirt, Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und dadurch den Rauch veranlasst, welcher sich um den Phosphor in der Luft bildet. Dieser Rauch schlägt sich dann nieder auf und um den Phosphor, in Gestalt einer sauren Flüssigkeit, welche denselben bald so bedeckt, dass er nicht mehr leuchtet, ungeachtet die phosphorige Säure selbst fortfährt, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, wodurch ein großer Theil von ihr in Phosphorsäure verwandelt wird. Ist der Phosphor so gestellt, dass die saure Flüssigkeit davon abtropfen kann, oder hat man ihn auf einen porösen Körper gelegt, von dem sie eingesogen wird, so fährt er fort sich zu oxydiren, so lange noch etwas davon übrig ist. Die Wärme, welche dabei entwickelt wird, ist zu geringe, als dass sie die Temperatur des Phosphors bemerkenswerth erhöhen könnte. Werden aber mehrere Phosphorstücke zusammengelegt, so erwärmen sie sich gegenseitig so, dass sie früher oder später Feuer fangen können, und dann zu Phosphorsäure verbrennen.

Der Phosphor verbindet sich mit Sauerstoff in 4 bekannten Verhältnissen, welche alle in die Klasse der Säuren gehören. Diese sind: *Phosphoroxyd*  $= P^2O$ , *Untersphosphorige Säure*  $= PO$ , *Phosphorige Säure*  $= PO^3$ , und *Phosphorsäure*  $= PO^5$ . Sie sollen weiter unten bei den Säuren beschrieben werden. Aber der höchste Oxydationsgrad des Phosphors,

die Phosphorsäure, zeigt sich in nicht weniger als 3 verschiedenen isomerischen Modificationen.

*Phosphorwasserstoff.* Mit dem Wasserstoff lässt sich der Phosphor nicht unmittelbar verbinden. Er verdampft bloß in diesem Gase, dessen Volumen dadurch etwas vergrößert wird, und erteilt ihm die Eigenschaft, beim Vermischen mit atmosphärischer Luft im Dunkeln leuchtend zu werden.

Man war früher der Meinung, Phosphor und Wasserstoff könnten sich in mehreren Verhältnissen mit einander zu selbstständigen Gasen verbinden; aber man hat seitdem gefunden, dass das Phosphorwasserstoffgas immer eine gleiche Zusammensetzung hat, wenn auch seine Eigenschaften variiren, was von dem ungleichen allotropischen Zustande abhängig zu sein scheint in welchem sich der Phosphor in der Verbindung befindet.

Wir kennen bis jetzt zwei Verhältnisse, nach welchen sich der Phosphor mit Wasserstoff verbinden kann, von denen das eine ein Gas ist, das Phosphorwasserstoffgas, und das andere ein fester Körper, das Phosphorhydrür.

Gengembre entdeckte im Jahre 1783 ein Gas, welches sich an der Luft von selbst entzündete; er erhielt es durch Kochen von Phosphor mit einer Auflösung von reinem Kali. Es erregte große Aufmerksamkeit; allein man fand, dass es beim Aufbewahren, sowohl über Quecksilber als über Wasser jene Eigenschaft verlor; und da sich dabei nicht selten ein Anflug von Phosphor auf dem Glasgefäße oder der Sperrungsflüssigkeit zeigte, so nahm man an, dass es dabei zu einem Gas mit geringerm Phosphorgehalt reducirt werde. Später entdeckte Davy, dass sich beim Kochen einer concentrirten Auflösung von phosphoriger Säure ein Phosphorwasserstoffgas entwickelt, welche sich nicht von selbst an der Luft entzündet, und welches keines der zuvor bekannten zu sein schien. Die relative Zusammensetzung dieser Gase wurde nun von mehreren Chemikern zu bestimmen gesucht. Unter diesen Untersuchungen zeichnen sich besonders die von Dumas und H. Rose aus. Dumas glaubte zu finden, das von Davy entdeckte Gas bestehe aus 1 Atom Phosphor und 3 Atome Wasserstoff, das selbstentzündliche aber aus 1 Atom Phosphor und 2 Atomen Wasserstoff. Rose dagegen fand, dass das selbstentzündliche Gas aus 1 Atom Phosphor und 3 Atomen Wasserstoff besteht, während dagegen das von Davy entdeckte



weniger Wasserstoff zu enthalten schien, wiewohl niemals so viel weniger, dass es nur 2 Atomen Wasserstoff auf 1 Atom Phosphor entsprach; es schien demnach ein Gemenge von zwei Gasen zu sein. Durch erneuerte, mühsame Untersuchungen glückte es endlich Rose, zu beweisen, dass alle diese, dem Anschein nach so verschiedenen Gase durchaus gleiche Zusammensetzung haben und also nur verschiedene isomerische Modificationen ausmachen. Auch gelang es Rose, nach Willkür das eine in das andere umzuwandeln. Wir haben also gegenwärtig nicht mehr als ein einziges Phosphorwasserstoffgas, aber unter zwei Modificationen, nämlich das selbstentzündliche und das nicht selbstentzündliche.

*Selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.* Für die Bereitung dieses Gases hat man mehrere Methoden. Nach H. Rose bringt man in eine kleine, mit einer Gasleitungsröhre versehene Retorte (Fig. 1. Taf. I.) ein Gemenge von pulverigem gelöschten Kalk (trockenem Kalkhydrat) mit einem grossen Ueberschuss sehr kleiner Phosphorstückchen, und erwärmt die Retorte, zuerst in kochendem Wasser, darauf über einer kleinen Lampe. Das sich entwickelnde Gas wird über Quecksilber oder Wasser aufgefangen, welches letztere man zuvor, zur Austreibung von atmosphärischer Luft, einige Zeit lang gekocht hat, und worin man auch bis zur Sättigung Kochsalz aufgelöst haben kann; um das Gas darin weniger auflöslich zu machen. In diesem Fall dunstet sehr viel Phosphor in dem Gase ab, welches ausserdem auch Wassergas enthält. Will man es davon befreien, so muss es durch ein sehr langes Rohr geleitet werden, welches mit kleinen Stücken von Chlorcalcium gefüllt und auswendig mit einer Kälte-Mischung umgeben ist. Das Wassergas wird von dem Chlorcalcium und der Phosphor durch die Kälte condensirt, so dass das Gas von beiden befreit wieder heraustritt. Zu Anfang der Operation entwickelt sich dasselbe sehr rein; in dem Masse aber, als die Menge des Phosphors im Kalk sich zu vermindern anfängt, und die Temperatur sich erhöht, entwickelt sich auch freies Wasserstoffgas, dessen Menge zu Ende der Operation bedeutend zunimmt. Die Bildung des Phosphorwasserstoffgases in diesem Falle gründet sich darauf, dass sich ein Theil des Phosphors auf Kosten des im Kalkhydrat enthaltenen Wassers oxydirt, und eine Säure bildet, die sich mit der Kalkerde verbindet;

während der Wasserstoff dieses Wassers, indem er im Entstehungszustande mit geschmolzenem Phosphor in Berührung kommt, sich mit diesem letztern zu Phosphorwasserstoff verbindet. Darum ist es auch nöthig, einen großen Ueberschuss von Phosphor anzuwenden.

Nach Thomson erhält man dieses Gas ebenfalls sehr leicht, wenn man, in dem Fig. 8. Taf. I. abgebildeten Apparat, auf Phosphorcalcium verdünnte Chlorwasserstoffsäure gießt. Das Calcium verbindet sich in diesem Falle mit Chlor, und der Wasserstoff der Säure mit Phosphor. Das entwickelte Gas enthält, nach Versuchen von Dumas, ungefähr 13 Procent seines Volumens freies Wasserstoffgas.

Gengembre bereitet dieses Gas, indem er in einer Retorte Phosphor mit einer starken Auflösung von kaustischem Kali kochte. Hierbei oxydirt sich der Phosphor auf Kosten des Wassers zu unterphosphoriger Säure, die sich mit Kali sättigt, während der freiwerdende Wasserstoff, indem er mit geschmolzenem Phosphor in Berührung kommt, sich damit verbindet. Das auf diese Weise bereitete Gas enthält, nach Dumas, 50 bis 53 Procent seines Volumens freies Wasserstoffgas. Außerdem ist dieses Verfahren noch mit der Schwierigkeit verknüpft, dass häufig im Augenblick, wo sich das Gas zu entwickeln anfängt, eine starke Detonation in der Retorte entsteht, wodurch diese zwar gewöhnlich nicht zersprengt, die Operation aber doch verdorben wird, weil sich die Retorte sogleich mit Wasser erfüllt, welches sie aus dem Gefäße, in welches ihr Hals oder die Mündung der Leitungsröhre taucht, einsaugt. Dies kann jedoch leicht vermieden werden, wenn man eine tubulirte Retorte anwendet, und durch diese 10 bis 15 Minuten lang Wasserstoffgas streichen lässt, um daraus die Luft auszutreiben, bevor man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, worauf man das Gas nicht eher aufammelt, als bis es den größten Theil des hineingekommenen Wasserstoffgases aus der Retorte wieder ausgetrieben hat.

Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos. In Berührung mit der atmosphärischen Luft entzündet es sich von selbst und verbrennt mit der gewöhnlichen Flamme des Phosphors. Jede Blase von diesem Gas, wenn sie auf der Oberfläche von Wasser oder Quecksilber zerplatzt, entzündet sich mit einer kleinen Explosion, und bildet dabei einen schön verwebten Ring

von weißem Rauch, der rasch in der Luft emporsteigt und sich erweitert. Selbst bei einer Erniedrigung der Temperatur bis zu  $-15^{\circ}$  entzündet sich das Gas noch von selbst, auch wenn es sehr viel freies Wasserstoffgas enthält. Lässt man Blasen von Phosphorwasserstoffgas in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glocke steigen, so verbrennen sie darin mit einem außerordentlichen Glanz. Zuweilen aber entzündet sich dabei einige nicht, indem sie zerplatzen; alsdann bewirkt die nächst kommende, sich entzündende eine Explosion, die zwar gewöhnlich gefahrlos bleibt, dennoch aber Vorsicht erfordert.

Dieses Gas verbreitet, wenn sich eine Blase davon in der Luft nicht entzündet, einen sehr üblen Geruch, nicht unähnlich dem von faulen Fischen. Die Angaben über die Quantität, welche Wasser von diesem Gase aufzulösen vermag, variiren zwischen  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{50}$  seines Volumens; welche Verschiedenheiten in dem ungleichen Zustand von Reinheit des Gases, nämlich der Ab- oder Anwesenheit von mehr oder weniger freiem Wasserstoffgas, ihren Grund haben. Die Auflösung hat denselben Geruch wie das Gas, und einen unangenehmen Geschmack. Im Dunkeln ist sie nicht leuchtend, und in verschlossenen Gefäßen bleibt sie unverändert. Durch Kochen wird das Gas wieder unverändert ausgetrieben. Es wird auch von concentrirter Schwefelsäure absorbirt, ohne davon sogleich zersetzt zu werden. Vermischt man die Säure nach beendigter Absorption sogleich mit Wasser, so wird das Gas mit Brausen ausgetrieben, aber es hat dann seine Eigenschaft, sich in der Luft zu entzünden, verloren. Lässt man dagegen seine Lösung in der Säure stehen, so fängt das Gas nach Verlauf von einigen Stunden an, auf die Zusammensetzung der Säure einzuwirken, es oxydirt sich auf Kosten derselben zu Phosphorsäure und Wasser, während sich schweflige Säure bildet und die Flüssigkeit sich trübt von gefälltem Schwefel. Diese Reaction ist bei einer Temperatur von  $+15^{\circ}$  schon innerhalb 24 Stunden beendigt. Wasserfreie Schwefelsäure condensirt das Gas auch, aber sie wird augenblicklich dadurch zersetzt.

*Nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.* Man erhält es durch Erhitzen einer sehr concentrirten Auflösung von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure in einer Retorte. Bei Anwendung von phosphoriger Säure erhält man nur  $\frac{1}{4}$  von dem in derselben enthaltenen Phosphor in Phosphorwasserstoff-

gas verwandelt;  $\frac{1}{4}$  davon werden zu Phosphorsäure. Bei Anwendung von unterphosphoriger Säure dagegen wird die eine Hälfte ihres Phosphorgehalts in Phosphorwasserstoffgas, und die andere in Phosphorsäure verwandelt. Es wird dabei Wasser zersetzt, welches den mit dem Phosphor verbundenen Wasserstoff im Gase liefert. Das auf diese Weise dargestellte Gas ist sehr rein, wenn man nicht unnöthigerweise die Temperatur erhöht hat, wodurch ein Theil des Gases in zurückbleibender Phosphor und entweichendes freies Wasserstoffgas zersetzt wird. H. Rose hat später eine sehr leichte Bereitungsmethode dieses Gases entdeckt, welche darin besteht, dass man den Phosphor mit einer Auflösung von kaustischem Kali in einem mit etwas Wasser vermischten Alkohol kocht. Auf diese Weise wird das Gas leicht und in großer Menge erhalten, vermischt nur mit sehr wenig, 3 bis 4 Procent, freiem Wasserstoffgase. Diese Bereitungsmethode des Phosphorwasserstoffgases ist die vorzüglichste von allen, besonders für den Fall, wo man es zu chemischen Reactionen oder zur Hervorbringung von anderen Phosphor-Verbindungen anzuwenden beabsichtigt, weil die Abwesenheit von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas die Anwendung bequemer macht. Wird das Gas durch ein Rohr geleitet, welches Chlorcalcium enthält, so nimmt dieses die Alkoholdämpfe auf; da aber dabei viel Alkohol mit überdestillirt, so ist es am besten, an die Retorte eine kleine, auswendig abgekühlte, Vorlage zu kitten, um darin den größten Theil des Alkohols zu condensiren, worauf man das Gas aus dem Tubulus der Vorlage durch das Chloralciumrohr leitet, um es dann aufzufangen oder auf andere Weise zu verwenden.

Die Ursache der Selbstentzündlichkeit oder der nicht Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases liegt offenbar in dem ungleichen allotropischen Zustande des darin enthaltenen Phosphors. Auf diesen Zustand wirken mehrere verschiedene Umstände ein, einige, die es selbstentzündlich machen, wenn es dies nicht ist; andere, welche diese Eigenschaft vernichten, wenn es sie besitzt, und es ist merkwürdig, dass die Umstände, welche das Leuchten oder die Entzündlichkeit des freien Phosphors in der Luft vermehren, dazu beitragen, das Gas selbstentzündlich zu machen, während die, welche das Leuchten des freien Phosphors in der Luft verhindern oder seiner Oxy-

dation darin entgegen wirken, auch eine ähnliche Einwirkung auf seine gasförmige Verbindung mit Wasserstoffgas ausüben. Wiewohl sich dieses Gas nicht von selbst an der Luft entzündet, so bekommt es doch diese Eigenschaft und explodirt, wenn man es mit Luft vermischt und schnell ausdehnt; eine Erscheinung, die zuerst von Houtou-Labillardière beobachtet wurde und die man auf folgende Weise bewerkstelligt: Man vermischt das Gas in einem Glascylinder über Quecksilber mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas, und umgibt das Gefäß mit einem Drahtgewebe, um sich vor Beschädigung bei einer etwaigen Explosion zu schützen. Indem man abdann den Cylinder so weit emporhebt, dass das Quecksilber in demselben, bei einer Temperatur von  $+ 20^{\circ}$ , um etwa 2 Decimeter höher zu stehen kommt; als auferhalb, so findet plötzlich eine Explosion statt. Ist die Temperatur unter  $+ 20^{\circ}$ , so muss das Gasgemenge, um zu explodiren, noch mehr verdünnt werden.

Rose fand, dass das selbstentzündliche Gas, wenn es lange über Quecksilber aufbewahrt wird, häufig seine Selbstentzündlichkeit verliert, ohne dass es dabei Phosphor absetzt oder sein Volumen ändert; man muss es aber vor dem Aufsammlen durch eine abgekühlte Röhre geleitet haben, worin es allen in ihm abgedunsteten Phosphor absetzen kann. Diese Veränderung besteht also nur darin, dass es allmählig in die nicht selbstentzündliche Modification übergeht. Auf der andern Seite fand er zuweilen, dass das nicht selbstentzündliche Gas beim Aufbewahren selbstentzündlich wurde, besonders, wenn es eine größere Menge atmosphärischer Luft enthielt, womit es nach einiger Zeit gewöhnlich von selbst explodirt. Der schönste Beweis für den Uebergang des einen Gases in das andere ist indessen folgender: Rose fand nämlich, dass mehrere Chlorverbindungen die Eigenschaft haben, Phosphorwasserstoffgas zu absorbiren; so z. B. die Chloride von Titan und Zinn, das Superchlorid von Antimon, das Chloraluminium; auch verbindet es sich auferdem mit Brom- und mit Jod-Wasserstoffsäure. Alle diese Körper nehmen, auf gleiche Quantitäten, auch gleiche Volumina der beiden Modificationen von Phosphorwasserstoffgas auf. Kommen diese Phosphorwasserstoff-Verbindungen mit Wasser in Berührung, so entweicht das Gas, welches nun seine Selbstentzündlichkeit verloren hat, es

mag nun die selbstentzündliche oder die andere Modification gewesen sein, die absorbirt war. Wird dagegen eine solche Verbindung mit flüssigem kaustischen Ammoniak (Auflösung von Ammoniak in Wasser) übergossen, so entweicht das Gas selbstentzündlich, auch dann, wenn die Chlorverbindung die nicht selbstentzündliche Modification absorbirt hatte.

Ueber die Verwandlungen des einen Phosphorwasserstoffgases in das andere hat Graham viele Versuche angestellt. Er hat mehrere Umstände entdeckt, welche die Selbstentzündlichkeit zerstören. Enthält z. B. das Quecksilber, worüber das selbstentzündliche Gas aufgefangen wird, die geringste Spur von Kalium, z. B. 1 Gran Kalium auf 50 Pfund Quecksilber, so verliert es dadurch diese Eigenschaft. Petroleum und flüchtige Oele, wenn davon die geringste Spur hinzukommt, vernichten sie ebenfalls. Poröse Körper, z. B. gegossener Gyps und gebrannter Thon, haben dieselbe Wirkung darauf, wenn man sie durch das Quecksilber in das Gas führt. Bei der Auswechselung der in den Poren enthaltenen atmosphärischen Luft gegen Phosphorwasserstoffgas zeigt sich ein schwacher Rauch, und nach einer kleinen Weile ist die Selbstentzündlichkeit des Gases verloren. Glühende Kohlen, die man zum Auslösen in Quecksilber einsenkt, um sie dann in das Gas zu führen, besitzen ebenfalls diese Wirkung, um so stärker, je größer das Volumen der Kohle ist gegen das des Gases. Be trägt das Volumen der Kohle  $\frac{1}{60}$  bis  $\frac{1}{50}$  von dem Volumen des Gases, so ist die Wirkung innerhalb 5 Minuten vollendet. Wird die Kohle in Wasser abgelöscht, so bewirkt sie keine Veränderung. Befeuchtet man die Innenseite des Glases, in welchem das Gas aufgefangen werden soll, mit ein wenig Schwefelsäure, oder führt man in das Gas durch das Quecksilber ein wenig Alkohol oder Aether, so ist die Selbstentzündlichkeit nach wenigen Stunden aufgehoben. Eine Mischung von anderen Gasen wirkt weniger schnell und deutlich;  $\frac{1}{60}$  Salzsäuregas,  $\frac{1}{20}$  Stickoxydgas,  $\frac{1}{8}$  Schwefelwasserstoffgas,  $\frac{1}{8}$  Ammoniakgas, und ein gleiches Volumen Kohlenwasserstoffgas im Maximum zerstören sie ebenfalls.

Dagegen fand er, dass eine äußerst geringe Menge von einer Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff dem nicht selbstentzündlichen Gase Selbstentzündlichkeit ertheilt. Welche diese Verbindung ist, konnte er nicht erforschen, aber die

Methode, sie zu erhalten und anzuwenden, ist folgende: Man bringt einen Tropfen concentrirter Salpetersäure in ein kleineres Glasgefäß, worin man das Gas auffangen will, füllt dann dieses Gefäß mit Quecksilber und kehrt es damit in der Quecksilberwanne um. Dabei bildet sich, in Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf das Quecksilber, Stickoxydgas und salpetersaures Quecksilberoxydul. Das Stickoxydgas bildet dann eine größere Luftblase über dem Quecksilber. Hierauf wird das Glasgefäß mit nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas gefüllt, oder auch mit Wasserstoffgas. Das Phosphorwasserstoffgas wird dadurch nicht selbstentzündlich. Nachdem aber dieses Gasgemenge einige Stunden über Quecksilber gestanden hat, bekommt es in hohem Grade die Eigenschaft, selbstentzündlich zu werden, wenn man es mit dem sechzigfachen Volumen nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases vermischt. Graham schätzt das hier eigentlich Wirkende auf nicht mehr als auf  $\frac{1}{10000}$  bis  $\frac{1}{1000}$  vom Volumen des dadurch veränderten Gases. Kommt das Wirkende in größerer Menge hinzu, z. B. dass es  $\frac{1}{100}$  vom Volumen des Phosphorwasserstoffgases ausmacht, so hört es auf, diese Veränderung zu bewirken. Es ist mir nicht bekannt, ob dieser Versuch von irgend einem andern Chemiker wiederholt worden ist.

Die beiden Phosphorwasserstoffgase haben im Uebrigen ganz gleiche chemische Eigenschaften, so wie auch ihre specifischen Gewichte dieselben sind. Es ist schwierig, das specifische Gewicht bis auf die letzten Zahlen richtig zu bestimmen. Rose fand es bei mehreren Versuchen zwischen 1,175 und 1,191 variirend, zwischen denen die richtige Zahl liegen muss. Er fand, dass, wenn man in diesen beiden Gasen Kalium erhitzt, sich dieses auf Kosten des Phosphors entzündet, indem es sich mit diesem verbindet, und dass nach dem Erkalten des Gases die  $1\frac{1}{2}$ fache Volummenge reinen Wasserstoffgases von dem angewandten Gase übrig bleibt. Er fand ferner, dass diese beiden Gase in 100 Gewichtstheilen 91,29 Theile Phosphor und 8,71 Theile Wasserstoff enthalten, was 1 Atom Phosphor und 3 Atomen Wasserstoff entspricht, ganz wie das Ammoniakgas, welches aus 1 Atom Stickstoff und 3 Atomen Wasserstoff besteht, und so wie dieses auch sein  $1\frac{1}{2}$ faches Volumen Wasserstoffgas enthält. Das Phosphorwasserstoffgas hat also mit diesem eine proportionale Zusammensetzung.

Aber beim Ammoniakgase konnte es mit völliger Sicherheit bewiesen werden, dass es aus 1 Volumen Stickgas und 3 Volumen Wasserstoffgas besteht, welche sich im Verbindungs-Augenblicke von 4 auf 2 Volumina verdichten. Dasselbe muss also auch bei dem Phosphorwasserstoffgase stattfinden, d. h. es muss sein halbes Volumen gasförmigen Phosphors enthalten. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass, wenn das Gas des Phosphors eine eben so große Anzahl von einfachen Atomen enthält, wie ein gleiches Volumen Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas, sein spezifisches Gewicht in Gasform = 2,1678 ist. Addirt man dann das Gewicht von 1 Volumen Phosphorgas und das Gewicht von 3 Volumen Wasserstoffgas (= 0,2064) zusammen, so hat man das Gewicht von 2 Volumen Phosphorwasserstoffgas, von dem die Hälfte, oder 1 Volumen, 1,1871 beträgt, welche Zahl also das durch Rechnung gefundene spezifische Gewicht des Phosphorwasserstoffgases ist. Dies ist ungefähr die Mittelzahl von den beiden durch unmittelbare Wägung erhaltenen, vorhin angeführten Zahlen. Das Aequivalent des Phosphorwasserstoffgases, =  $\text{PH}^3$ , wägt 429,72.

Ich habe schon angeführt, dass diese Gase in Wasser löslich sind. H. Davy fand, dass Wasser von dem nicht selbstentzündlichen Gase ein Achtel seines Volumens aufnimmt. Graham giebt an, dass Alkohol von 0,85 spezifischem Gewicht sein halbes Volumen davon auflöst; Aether und Terpenthinöl ihr  $3\frac{1}{2}$ faches Volumen. Leitet man es über erhitzte Oxyde von Metallen, auf dieselbe Weise wie bei deren Reduction mit Wasserstoffgas, so wird es zersetzt; entweder oxydirt sich dabei der Wasserstoff allein; unter Bildung einer Verbindung von 2 Atomen Phosphor (1 Aequivalent) mit 3 Atomen Metall, oder es wird sowohl der Wasserstoff, als auch der Phosphor oxydirt, während ein Gemenge von reducirtem Metall und phosphorsaurem Metalloxyd entsteht, und Wasser weggeht.

Das Phosphorwasserstoffgas verbindet sich weder mit den Alkalien noch den Erden; allein mehrere Metall-Auflösungen, z. B. die von Kupfer, Blei, Zinn, Silber, werden sowohl von dem Gas, als seiner Auflösung in Wasser, zersetzt, unter Bildung von braunen oder schwarzen Niederschlägen. Dieselben sind Verbindungen der Metalle mit Phosphor, aber in veränderlichen Proportionen, da die Reduction des Metalls eben



sowohl durch den Phosphor als den Wasserstoff bewirkt wird und sich zugleich Wasser und Phosphorsäure bildet.

Schwefel, den man in diesem Gas erhitzt, verwandelt sich in Schwefelwasserstoffgas, unter Abscheidung des Phosphors. Kalium, darin erhitzt, verbrennt, unter Erzeugung von Phosphorkalium und Zurücklassung von reinem Wasserstoffgas.

Es ist nicht unmöglich, dass sich das Phosphorwasserstoffgas zuweilen bei der Fäulniss todter Thiere aus gewissen phosphorhaltigen Organen ihres Körpers erzeugt. Wenigstens giebt der Geruch, welcher sich von faulenden Fischen verbreitet, sehr deutlich zu erkennen, dass die Effluvien diese Gasart eingemengt enthalten. Man hat auch vermuthet, dass die sogenannten Irrlichter, eine Art schwach leuchtender, beweglicher Flammen, welche sich in Sommernächten zuweilen nahe auf der Erdoberfläche in gewissen, besonders sehr feuchten Gegenden zeigen, von einer Entwicklung dieser Gasart herrühren. Aber dieser Vermuthung wird dadurch widersprochen, dass das Phosphorwasserstoffgas mit einer stark leuchtenden Flamme verbrennt. Diese Irrlichter dauern oft mehrere Minuten lang fort, und es ist dabei kein Geruch nach Phosphorwasserstoffgas wahrgenommen worden. Was sie eigentlich sind, ist noch ganz unbekannt.

*Phosphorhydrür.* Diese Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff ist ein fester Körper. Man erhält es, wenn Phosphorkalium mit Wasser behandelt wird, wobei es sich in Gestalt eines in der Flüssigkeit unlöslichen gelben Pulvers abscheidet. Es wurde zuerst von Rose beobachtet, seine Zusammensetzung aber von Magnus ausgemittelt. Nach diesem wird es beim Schmelzen, wozu aber eine höhere Temperatur als zum Schmelzen des Phosphors erforderlich ist, in Phosphorwasserstoffgas und in Phosphor zersetzt. Da die gewöhnliche Darstellung des Phosphorkaliums, wegen der dabei stattfindenden, die Gefäße zersprengenden Feuer-Entwicklung, mit Schwierigkeiten verbunden ist, so empfiehlt Magnus eine andere Methode, nämlich Phosphor und Kalium unter Steinöl zusammenzuschmelzen. Das sich dabei unter heftigem Aufkochen des Steinöls bildende Phosphorkalium ist eine gelbe Masse, welche man, nachdem sie durch Pressen vom Steinöl befreit ist, in Wasser wirft, wobei sich dann der starre Phosphorwasserstoff abscheidet. Indessen ist es, auf diese Weise gebildet, nicht ganz frei von Bestandtheilen des Steinöls.

Dieser Körper ist späterhin ausführlicher von Leverrier studirt worden, der eine andere Bereitungsmethode dafür angegeben hat. Nachdem er gefunden hatte, dass das gelbe Pulver, welches sich aus Phosphorwasserstoffgas absetzt, wenn dieses lange Zeit über Wasser aufbewahrt wird, wirklich dieses Phosphorhydrür ist, versuchte er, dasselbe aus dem Gase dadurch hervorzubringen, dass er ihm einen Theil seines Wasserstoffs entzog. Zur Erreichung seines Zwecks vermischte er Chlorgas (das Gas eines einfachen Körpers, der bald beschrieben werden soll) mit Kohlensäuregas und liefs einige Blasen nach einander von diesem Gasgemenge zu dem Phosphorwasserstoffgas. Die Vermischung mit dem Kohlensäuregas hatte nur den Zweck; das Chlorgas zu verdünnen, weil sich dieses letztere in nicht verdünntem Zustande sonst sowohl mit dem Phosphor als auch mit dem Wasserstoff verbindet. Jede eintretende Blase brachte einen gelblichen Rauch hervor, der ein gelbes Pulver absetzte, theils auf der Innenseite des Glases, theils in dem Wasser, mit dem das Phosphorwasserstoffgas gesperrt war, während die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff dabei von dem Wasser aufgelöst wurde, so dass zuletzt der ganze Phosphorgehalt des Gases in diesen gelblichen pulverförmigen Körper verwandelt werden konnte, der sich leicht mit dem Wasser vertheilen und durch Filtriren daraus abscheiden liefs. Er wurde dann mit Wasser gut ausgewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

Er ist ein schön gelbes Pulver, welches einen schwachen Geruch nach Phosphor besitzt, aber keinen Geschmack hat. Durch Sonnenlicht wird seine Farbe verändert, sie wird hässlich und ins Rothe sich ziehend, was von dem durch das Licht veränderten allotropischen Zustande des Phosphors herrührt. Er leuchtet nicht im Dunkeln, und entzündet sich in der Luft nicht eher, als bis er auf etwa  $+ 150^{\circ}$  erhitzt worden ist, aber dann verbrennt er, wie Phosphor allein. In einer Gasart, die kein freies Sauerstoffgas enthält, z. B. Stickgas, Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas, kann er bis zu  $+ 175^{\circ}$  erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, aber über  $+ 175^{\circ}$  trennen sich die Bestandtheile, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt und der Phosphor in Kugeln zusammenfließt. Das Hydrür ist unlöslich, sowohl in Wasser als auch

in Alkohol; aber wird es unter diesen dem unmittelbaren Sonnenschein ausgesetzt, so wird es allmählig unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst. Dabei oxydirt sich der Phosphor auf Kosten des Wassers zu Phosphorsäure, während sich aus dem Wasser Wasserstoffgas entwickelt, welches sich mit dem vereint, was von dem Phosphor abgeschieden wird. In reinem Chlorgas wird es zerstört, wobei sich Chlorphosphor und Chlorwasserstoffsäure bilden, von denen die letztere gasförmig bleibt. Lässt man auf das trockne Hydrür einen Tropfen concentrirte Salpetersäure fallen, so entzündet es sich und verbrennt. Legt man es in Auflösungen von neutralen Kupfer- und Silbersalzen, so werden die Metalle reducirt, während sich Phosphorsäure und Wasser auf Kosten des Sauerstoffs der reducirten Metalle bilden, wobei die Flüssigkeit sauer wird. Wird es mit fein zertheiltem Kupfer vermischt und damit erhitzt, so verbindet sich der Phosphor mit dem Kupfer, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Indem er diese ihrer relativen Quantität nach bestimmte, mittelste Leverrier aus, dass es in 100 Theilen aus 96,917 Th. Phosphor und 3,083 Theilen Wasserstoff besteht, was einer gleichen Anzahl von Atomen beider Körper entspricht. Seine Zusammensetzung kann also mit  $HP$  ausgedrückt werden. Sein Aequivalent-Gewicht ist  $= 404,766$ .

*Phosphorstickstoff.* Der Phosphor verbindet sich nicht direct mit Stickgas, ungeachtet er in diesem mit Lichtentwicklung verdunstet, wie wir bereits gesehen haben. Aber man kann sie auf Umwegen verbunden erhalten. Wir kennen jedoch noch nicht mehr als eine Verbindung zwischen Stickstoff und Phosphor; sie ist von H. Rose entdeckt worden. Sie war zwar schon vor Rose von H. Davy hervorgebracht worden, aber dieser hielt sie für eine Verbindung von Chlorphosphor mit Ammoniak.

Nach Rose's Vorschrift wird sie auf folgende Weise erhalten: Phosphorchlorür-Ammoniak, eine Verbindung, die weiter unten bei den Salzen von Ammoniak beschrieben werden soll, wird in einer an einem Barometerrohr ausgeblasenen Kugel bis zum Glühen erhitzt, während man einen Strom von Wasserstoffgas hindurch leitet, welches vorher zur Befreiung von Wasser durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr gegangen ist. Das Salz wird durch die Hitze zersetzt, wobei das Was-

serstoffgas keine andere Wirkung ausübt, als dass es die Luft abhält. Von dem eingelegten Salz sublimirt sich Salmiak (Chlorammonium), es geht ein wenig Ammoniakgas weg, und in dem sublimirten Salmiak setzt sich eine kleine Menge reducirten Phosphors ab. In der Kugel bleibt zuletzt ein weißes Pulver zurück, welches sich bei fortgesetztem Glühen nicht weiter verändert, und ungefähr 21 Procent von dem angewandten Salze beträgt. Dies ist der Phosphorstickstoff.

Der Phosphorstickstoff bildet ein lockeres weißes Pulver, ist geruch- und geschmacklos, lässt sich nicht verflüchtigen, wenn man ihn bei Abschluss der Luft erhitzt. Auch wenn man ihn beim freien Zutritt der Luft glüht, widersteht er hartnäckig der Zerstörung. Ein kleiner Theil von seinem Phosphor oxydirt sich dann zu Phosphorsäure, die den unverbrannten Theil umgiebt und diesen gegen fernern Einfluss der Luft schützt. Er darf nicht in einem Platintiegel und im Allgemeinen nicht in Tiegeln von Metall geglüht werden, weil sich sonst der Phosphor mit dem Metall verbindet, und das Metallgefäß zerstört wird.

Dieser Körper zeichnet sich durch eine ganz ungewöhnliche Indifferenz gegen die Einwirkung anderer Körper aus. Er wird von der Luft nicht verändert, wie lange man ihn auch darin aufbewahrt. Er löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnter Salpetersäure und in Lösungen von kausischen Alkalien in Wasser. Er kann in Chlorgas geglüht werden, ohne dass er sich darin verändert. Vermischt man ihn mit Schwefel und erhitzt das Gemenge in einem Destillationsgefäß, so destillirt der Schwefel über, während der Phosphorstickstoff zurückbleibt. Die Körper, welche auf seine Zusammensetzung einwirken, jedoch erst in höherer Temperatur sind folgende: *Wasserstoffgas*, wenn man ihn darin glüht bringt ein wenig Ammoniak hervor, während Phosphor überdestillirt, welche Veränderung sehr langsam stattfindet. Mit *Schwefelwasserstoff* geht er eine Verbindung ein, und er lässt sich darin sublimiren. Das Sublimat ist eine blassgelbe, kry stallinische Masse, deren Zusammensetzung nicht bestimmt wurde. Sie ist geruchlos, unlöslich in Wasser, Salzsäure und in Ammoniak. Zuweilen entzündet sie sich von selbst in der Luft, entwickelt dabei den Geruch nach schwefliger Säure und lässt Phosphorsäure zurück. Bei der Berührung mit Däm-

phen von Salpetersäure entzündet sie sich sogleich. Uebergießt man sie mit Salpetersäure, so wird sie dadurch oxydirt und aufgelöst. Beim Kochen mit einer Lösung von kaustischem Kali wird sie unter Entwicklung von Ammoniak aufgelöst. *Trocknes Kalihydrat* und *Baryterdehydrat* zersetzen ihn, wenn man ihn damit vermischt und das Gemenge erhitzt, und das Baryterdehydrat gewöhnlich mit Feuer-Erscheinung; dabei oxydirt sich der Phosphor auf Kosten des in den Hydraten enthaltenen Wassers zu Phosphorsäure, während der Wasserstoff aus dem Wasser mit dem Stickstoff aus dem Phosphorstickstoff zusammentritt und Ammoniak bildet, welches weggeht, erkennbar an seinem Geruch. Auch wenn er mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen wird, zersetzt er sich, wenn ihn dabei zugleich die Luft berührt, auf deren Kosten sich der Phosphor oxydirt zu Phosphorsäure, während sich Kohlensäuregas und Stickgas entwickeln. Mit *salpetersaurem Kali* brennt er beim Schmelzen mit heftiger Detonation ab. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird er beim Kochen, aber sehr schwierig, oxydirt.

Nach Rose's Analyse besteht er in 100 Theilen aus 52,56 Th. Phosphor und 47,44 Th. Stickstoff, entsprechend 1 Atom Phosphor und 2 Atomen Stickstoff. Sein Aequivalent wird durch  $PN^2$  ausgedrückt.

Rose hat außerdem eine isomerische Modification davon entdeckt, welche erhalten wird, wenn man Phosphorsuperchlorür-Ammoniak in einem offenen Gefäß glüht. Ein kleiner Theil Phosphorstickstoff wird dabei zerstört, aber was zurückbleibt, ist nach dem Auswaschen der Phosphorsäure braun. Erhitzt man es stark, so wird es weiß, aber die braune Farbe kommt beim Erkalten wieder. Man erhält auch eine kleine Portion von dieser braunen Verbindung, wenn man Phosphorsuperchlorür-Ammoniak bereitet, wie später angeführt werden soll.

*Phosphor und Schwefel.* Phosphor und Schwefel können sich in allen Verhältnissen vereinigen, und diese Verbindungen sind leichter entzündlich, als der Phosphor für sich. Man erhält sie entweder, wenn man Phosphor und Schwefel zusammenreibt, wobei sie sich aber leicht entzünden, oder besser, wenn man beide in warmen Wasser zusammenschmilzt. Aber dabei entstehen leicht Explosionen, wodurch der bren-

nende Phosphor umhergeworfen wird, weshalb es am besten ist, den Phosphor vorher allein zu schmelzen, und dann den Schwefel in kleinen Portionen zuzusetzen, wobei dieser von dem Phosphor aufgelöst wird. Am sichersten ist es jedoch immer, sie unter Naphtha oder Petroleum zusammen zu schmelzen, was ohne alle Gefahr vor Explosion geschieht, wenn der Phosphor trocken ist, bevor man ihn einlegt. Beide werden durch ihre Vereinigung leichter schmelzbar als vorher. Eine Mischung von 1 Theile Phosphor und 9 Th. Schwefel schmilzt bei  $+ 25^{\circ}$ , von 1 Th. Phosphor und 18 Th. Schwefel, bei  $+ 15^{\circ}$ ; 2 Th. Phosphor auf 1 Th. Schwefel, bei  $+ 10^{\circ}$ ; 1 Th. Phosphor auf 1 Th. Schwefel, bei  $+ 5^{\circ}$ . Böttger empfiehlt das Zusammenschmelzen auf die Weise zu verrichten, dass man das höchste Schwefelkalium (Kali-Hepar) in 80procentigem Alkohol auflöst, in diese Lösung den Phosphor legt, die Flasche verschließt und einige Tage lang so stehen lässt. Dadurch entsteht eine wechselseitige Einwirkung, die durch die Neigung der Kaliumverbindung, den Schwefel zurückzuhalten, begrenzt wird. Man erhält einen farblosen Schwefelphosphor, vermischt mit einem neugebildeten, in Alkohol unlöslichen Kalisalze. Man gießt die spirituöse Flüssigkeit ab und spült das Salz mit ein wenig Wasser weg, welches Wasser zur Befreiung von Luft vorher gekocht und in einer angefüllten und verschlossenen Flasche wieder erkaltet worden war. Man bekommt nun einen flüssigen, farblosen Schwefelphosphor, der so klar wie Wasser ist. Auf ähnliche Weise kann er auch aus der Kali-Hepar erhalten werden, wenn man diese in Wasser löst; das Salz bleibt dann in der Auflösung, aber die Bildung geschieht langsamer. Die Verbindung kann nach Böttger unter Aether ein Jahr lang aufbewahrt werden. Was sich während der Zeit oxydirt, bleibt mit dem Aether in Verbindung.

Lässt man den Schwefelphosphor mit Wasser übergossen stehen, so entwickelt er, besonders im Lichte, Schwefelwasserstoffgas; das Wasser wird von phosphoriger Säure sauer, und dies dauert so lange fort, bis einer von beiden Bestandtheilen gänzlich verschwunden ist, und nur noch Schwefel oder Phosphor allein zurückbleibt. Herrscht letzterer vor, so wird er dennoch vom Lichte nicht geröthet. Kocht man den Schwefelphosphor mit Wasser, so entsteht dieselbe Gas-

entwicklung, ist aber bisweilen von einer Explosion begleitet, welche das Gefäß zersprengt. Levol hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der flüssige Zustand des Schwefelphosphors von Schwefelwasserstoff im Maximum herrührt, der ebenfalls ein Liquidum ist, und welcher sich bei der Oxydation des Phosphors auf Kosten des Wassers bildet. Zu dieser Vermuthung wurde er durch den Umstand veranlasst, dass der Schwefelphosphor sogleich erstarrt, wenn solche Umstände darauf einwirken, wodurch dieser Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Aber da dieser viel Schwefel und wenig Wasserstoff enthält, so verändern sich dabei auch bedeutend die Zusammensetzungsproportionen des zurückbleibenden Schwefelphosphors.

Man hat es noch nicht versucht, Phosphor und Schwefel in solchen Atom-Verhältnissen mit einander zu verbinden, welche seinen Sauerstoff-Verbindungen entsprechen, wiewohl nicht zu zweifeln ist, dass dieser Versuch zu interessanten Resultaten führen werde. Ich habe zwar durch Versuche gefunden, dass der Phosphor Sulfide giebt, die sich mit Schwefelbasen zu farblosen Salzen verbinden können, habe aber diese Versuche nicht weiter als bis zu diesem allgemeinen Verhalten ausgedehnt. Neuerlich hat indessen Serullas auf die Weise ein Phosphorsulfid hervorgebracht, dass er flüssiges Phosphorsuperchlorür (wovon weiter unten) durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte. Der Wasserstoff verband sich dabei mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff, welcher als Gas entwich, und der Schwefel mit dem Phosphor zu Phosphorsulfid, welches eine nicht krystallinische, hell citrongelbe Masse bildete, die aus 1 Doppelatom Phosphor und 3 Atomen Schwefel bestand, =  $PS_2$  oder  $P''$ , d. h. in 100 Theilen aus 39,4 Th. Phosphor und 60,6 Th. Schwefel.

Dupré giebt an, dass wenn man Schwefel und Phosphor in dem Verhältnisse von 2 Atomen Phosphor und 1 Atom Schwefel unter Naphtha zusammenschmilzt, ein Schwefelphosphor,  $PS$ , erhalten wird, welcher flüssig, hellgelb, halb durchscheinend ist, an den Fingern klebt, in der Luft raucht, im Dunkeln leuchtet, aber weniger stark als Phosphor, 1,8 specifisches Gewicht hat, und erst bei  $-19^\circ$  erstarrt, wiewohl erst dann, wenn er lange Zeit dieser Temperatur ausgesetzt gewesen ist, und dass er hernach nicht eher wieder schmilzt,

als zwischen  $+ 5^{\circ}$  und  $+ 6^{\circ}$ . Er ist sehr leicht entzündlich, lässt sich vollkommen gut unter Naphtha aufbewahren, aber nicht unter Terpenthinöl, welches dadurch verändert wird. Er giebt ferner an, dass wenn man 1 Gewichtstheil Schwefel und  $1\frac{1}{2}$  Gewichtstheile Phosphor unter Naphtha zusammenschmilzt, und sie dann sehr langsam erkalten lässt, ein Theil der Verbindung in hellgelben Krystallen anschießt, die 2,02 specifisches Gewicht besitzen. Nimmt man ein größeres Verhältniss von Schwefel, so erstarrt alles unregelmäßig beim Erkalten. Diese Krystalle rauchen in der Luft und leuchten im Dunkeln, aber schwächer, als die flüssige Verbindung. Sie schmelzen nicht eher, als bis die Temperatur über  $+ 80^{\circ}$  steigt, aber dann werden sie weich, halbflüssig, und völlig flüssig sind sie erst über  $+ 100^{\circ}$ , aber sie entzünden sich nicht bei diesem Wärmegrade. Sie können unter Wasser aufbewahrt werden, ohne dass dieses von ihnen zersetzt wird. Sie sollen nach Dupré's Versuchen aus 2 Atomen Phosphor und 6 Atomen Schwefel bestehen =  $\text{P}_2\text{S}_6$ . Man sieht aus allem diesen, dass die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel bestimmter erforscht werden müssen.

Aufser den Verbindungen mit diesen einfachen Stoffen, kann der Phosphor auch in Aether, Naphtha, Fett und in fetten und flüssigen Oelen aufgelöst werden. Alle diese Auflösungen leuchten beim Zutritte der Luft im Dunkeln. In mehreren dieser Flüssigkeiten löst sich der Phosphor langsam auf; es sind dies aber nicht bloße Auflösungen, sondern sie werden dabei sauer, auch wenn die Luft dabei nicht mitzuwirken Gelegenheit hatte. Es bilden sich neue Verbindungen, von denen der Phosphor einen ihrer Grundstoffe ausmacht, wie ich in der organischen Chemie anzuführen Gelegenheit haben werde.

Der Phosphor hat in neuerer Zeit eine ganz ausgedehnte Anwendung zu Feuerzeugen erhalten, deren Gebrauch indessen nicht immer ganz gefahrlos ist. Das Nähere darüber folgt im letzten Theile Art. *Feuerzeuge*.

In der Arzneikunde wird der Phosphor als innerliches Mittel, und in der Pharmacie zur Bereitung der reinen Phosphorsäure angewandt.



## V. C h l o r .

Das Chlor ist einer der merkwürdigsten Grundstoffe, sowohl wegen der Rolle, die es in der Natur spielt, als auch wegen der Anwendung, welche bei wissenschaftlichen Forschungen, so wie in den Künsten und Gewerben davon gemacht wird. Es gehört zu denen, welche bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck der Luft gasförmig sind.

Es wurde 1744 von Scheele entdeckt bei Untersuchung eines Minerals, des Braunsteins (des natürlichen Mangansuperoxyds), welches zu jener Zeit wenig beachtet und ohne Anwendung war, jetzt aber wegen seiner Anwendung bei der Bereitung des Chlors der Gegenstand eines lohnenden Bergbaues geworden ist. Scheele nannte das Chlor, zufolge der damals angenommenen theoretischen Ansicht vom Phlogiston, *dephlogisticirte Salzsäure*, und durch sehr einfache Versuche, welche noch jetzt, ungeachtet die Kunst, chemische Untersuchungen anzustellen, zu einer weit höhern Vollkommenheit gestiegen ist, für Meisterstücke zu halten sind, erforschte er sehr richtig die charakterisirenden und hauptsächlichsten Eigenschaften des neuen Körpers, so wie auch die Umstände, welche die Abscheidung desselben aus seinen Verbindungen bedingen.

Das Chlor kommt in der Natur nicht frei vor, aber ziemlich allgemein im Verbindungszustande. Es bildet nämlich einen Bestandtheil von unserm Kochsalze, welches aus  $60\frac{1}{2}$  Procent Chlor und  $30\frac{1}{2}$  Natrium, einem alkalischen Metall, besteht. Es ist allgemein bekannt, dass das Wasser des Weltmeers eine Auflösung von Kochsalz ist; aber dieses Salz kommt auch an vielen Orten in fester Gestalt vor, und es ist da der Gegenstand von Bergbau, so wie es auch in dem Wasser mehrerer Binnenseen und Salzquellen aufgelöst ist, in so großer Menge, dass sie zur Gewinnung des Kochsalzes benutzt werden. Das Chlor kommt auch außerdem in vielen anderen Verbindungen vor, aber alle diese zusammengenommen betragen im Verhältniss zur Menge des Kochsalzes doch nur unbedeutend wenig.

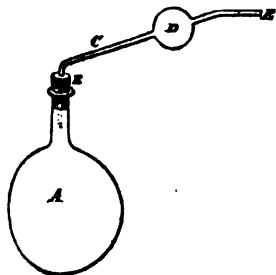
Man scheidet das Chlor von dem Natrium im Kochsalze auf folgende Weise ab: Man zerreibt guten Braunstein zu Pulver, oder wenn man eine nicht rasche Entwicklung von Chlor beabsichtigt, so wendet man ihn in kleinen Stücken von

der Gröfse eines Pfefferkorns an, schüttet ihn in einen Glaskolben und gießt Salzsäure darauf, welche nicht zu schwach ist, und von der man die im Handel allgemein vorkommende anwenden kann, ohne dass sie einer vorherigen Reinigung unterworfen zu werden braucht. Diese Säure, welche weiter unten ausführlicher beschrieben werden soll, wird aus Schwefelsäure und Kochsalz bereitet, und hat daher ihren technischen, am allgemeinsten gebräuchlichen Namen: Salzsäure, d. h. die Säure aus Kochsalz. Sie ist eine Auflösung von einer sauren Gasart in Wasser, welche aus Chlor und Wasserstoff besteht (woher ihr rein wissenschaftlicher Name: Chlorwasserstoffsäure). Kommt diese Auflösung von Chlorwasserstoffsäure mit dem Mangansuperoxyd (Braunstein) in Berührung, so oxydirt sich ihr Wasserstoff auf Kosten des Sauerstoffs in dem Mangansuperoxyde zu Wasser, und das Mangan tritt an die Stelle des Wasserstoffs mit dem Chlor in Verbindung. Diese neue Verbindung, welche aus 1 Atom Mangan und 4 Atomen Chlor besteht, löst sich in dem Wasser, wodurch dasselbe eine tief dunkelbraune Farbe bekommt, die zuletzt in schwarz oder grünschwarz übergeht. Die Verbindung hat in diesem Zustande wenig Bestand, und so bald das Wasser davon eine gewisse Quantität aufgenommen hat, fängt das Chlor an, sich unter schwachem Brausen gasförmig davon zu entwickeln, indem die Hälfte von dem mit dem Mangan verbundenen Chlor weggeht, und die andere Hälfte in einer festern Verbindung mit dem Metall zurückbleibt. Das Chlorgas entwickelt sich auf diese Weise lange Zeit, ohne dass die Temperatur erhöht zu werden braucht; aber wenn seine Entwicklung abzunehmen anfängt, so erwärmt man den Glaskolben gelinde, und wenn am Ende die Flüssigkeit den Kochpunkt erreicht hat, so ist die Entwicklung als beendet zu betrachten. Ist der Braunstein reines Mangansuperoxyd, so erhält man auf diese Weise den halben Chlorgehalt der Säure in Chlorgas verwandelt, und die andere Hälfte mit dem Mangan zu Manganchlorür verbunden, welches der Flüssigkeit, nachdem sie klar geworden ist, eine rosenrothe Farbe ertheilt. Aber gewöhnlich erhält man keinen völlig reinen Braunstein, sondern er enthält Eisenoxyd und mehrere andere oxydirte Körper, welche die Salzsäure sättigen, ohne dass sie dabei Chlor abgiebt, und das Eisenoxyd ertheilt der zurückbleibenden Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe.

Wenn man das Chlorgas zu technischen Zwecken im Großen bereiten will, so ist es viel vortheilhafter, Salzsäure zu bereiten und diese dabei zugleich in Chlorgas zu zersetzen. Man wendet dann ein Gemenge von 3 Theilen Kochsalz mit 2 Theilen fein geriebenem Braunstein an, und übergießt dasselbe mit 5 Theilen Schwefelsäure, die vorher mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden ist. Die Gas-Entwicklung bedarf bald der Beihülfe von Wärme. Die Erklärung dieser Operation besteht darin, dass die Schwefelsäure mit dem Kochsalze Salzsäure hervorbringt, und dass diese Salzsäure dann auf die eben angeführte Weise auf das Mangansuperoxyd einwirkt.

Die Darstellung von Chlorgas wird auf folgende Weise bewerkstelligt: Im Kleinen, d. h. so wie es in wissenschaftlichen Laboratorien dargestellt wird, geschieht sie in Glasgefäßen, am besten in einem gewöhnlichen Glaskolben mit so engem Halse, dass dessen Oeffnung mit einem Kork verschlossen werden kann. In diesen Kolben schüttet man den Braunstein und gießt darauf die Salzsäure, so dass der Kolben davon ungefähr zur Hälfte oder höchstens zu  $\frac{2}{3}$  angefüllt wird. Das Gas wird durch ein Glasrohr abgeleitet, welches durch ein passendes Loch in dem Kork geht. Die beistehende Figur 11 zeigt dies deutlicher. *A* ist der Glaskolben, *B* der Kork, *C* das Ableitungsrohr. Das letztere ist vor dem Kork beinahe im rechten Winkel gebogen, der jedoch nicht vollkommen ist, sondern so, dass wenn der Kolben aufrecht steht, das Rohr ein wenig gegen den Kork geneigt ist. Ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Zoll von diesem Kork entfernt ist es in eine Kugel *D* ausgeblasen, die zur Aufnahme der

Fig. 11.



Flüssigkeit bestimmt ist, welche während der fortdauernden Gas-Entwicklung gewöhnlich in feinen Tropfen aufspritzt und dem Gase bis in das Rohr folgt. Um das Zurückfließen derselben aus dem Rohr zu erleichtern, ist dieses innerhalb des Kolbens vor dem Kork schief abgesprengt, wodurch der in dem Rohr sich bildende Tropfen bis an die unterste Spitze niederfließt und sich an dieser ansammelt, bis er so schwer geworden ist, dass er in den Kolben zurückfällt. Ist das Rohr

gerade abgesprengt, so verschließt der Tropfen die Oeffnung des Rohrs und wird dann durch das Gas in dem Rohre hinaufgetrieben, aber in diesem Fall nimmt ihn die Kugel *D* auf, in welcher er zurückgehalten wird. Die Neigung des Rohrs *C* gegen den Kork hat den Zweck, dass, wenn sich hier so viel Flüssigkeit ansammeln sollte, dass sie in der untern Hälfte der Kugel keinen Platz mehr findet, sondern auszufließen anfängt, sie durch dieselbe wieder in den Kolben zurückgeführt wird. An das äußere Ende des Rohrs *E* wird mittelst einer zolllangen Kautschuckröhre ein Rohr gebunden, welches Chlorcalcium enthält (Taf. I. Fig. 13. *bb.*), von dem das in dem Chlorgase abgedunstete Wasser absorbiert wird, worauf dann das Gas durch ein, ebenfalls mit einer Kautschuckröhre angebundenes Ableitungsrohr geht, von verschiedener Form und Stellung, je nach der verschiedenen Anwendung, die man von dem Gas zu machen beabsichtigt. Da das Chlorgas auf den Kork zerstörend einwirkt, so ist es am besten, die untere Fläche und die Seiten des Korks vor dem Einsetzen mit geschmolzenem Kautschuck zu überstreichen, welches von dem Chlorgase wenig angegriffen wird.

Will man das Gas in größerer Menge bereiten, so bedient man sich dazu einer größern tubulirten Retorte, die zur Aufnahme des Wassers mit einer kleinen tubulirten Vorlage versehen ist, von deren Tubulus ein Ableitungsrohr ausgeht, Taf. I., Fig. 14. *a* ist die tubulirte Retorte. Durch den Kork in ihrem Tubulus geht ein röhrenförmiger Trichter, durch welchen die Säure nach und nach eingegossen werden kann, damit die Gas-Entwicklung im Anfange nicht gar zu heftig stattfindet, und welcher außerdem gleichzeitig als Sicherheitsrohr dient. In Ermangelung einer tubulirten Retorte kann auch eine untubulirte angewandt werden, aber dann muss man die ganze Quantität von Säure auf ein Mal aufgießen, und im Anfange der Operation die Gas-Entwicklung so zu mäfsigen suchen, dass nicht die Masse in die Vorlage übersteigt. Dieser Uebelstand kann jedoch durch einen Zusatz von Terpenthinöl verhindert werden, von dem man so viel hinzusetzt, dass es in einer dünnen Schicht die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt. Die Gasblasen zerspringen dann an dieser Oelschicht, und dadurch wird das Uebersteigen der Masse verhindert. Aber da ein wenig Oel in dem Gase verdunstet, so eignet es sich

nicht bei solchen Bereitungen, wo man das Gas zu Untersuchungen anzuwenden hat.

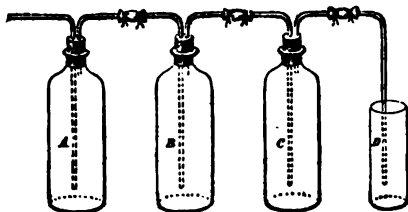
Zu technischen Zwecken bereitet man das Chlorgas in Apparaten von Blei, versehen mit einer aus demselben Metall gefertigten Vorrichtung zum Umrühren der Masse während der fortdauernden Operation, und mit Ableitungsröhren ebenfalls von Blei.

Der Braunstein, welcher nach Beendigung der Operation unauflöst übrig bleibt, muss nicht weggeworfen werden. Er ist meist besser, wie der, welcher eingelegt wurde. Denn da dieser Mangansuperoxyd mit anderen Oxyden vermischt enthält, welche am gewöhnlichsten Eisenoxyd und ein niedrigeres Oxyd von Mangan sind, so werden diese Oxyde schon im Anfange der Operation aufgelöst, während das Superoxyd zuletzt angegriffen wird. Den ungelösten Rückstand wirft man nur in dem Falle weg, wenn er hauptsächlich aus fremden Mineralkörpern besteht.

Man kann das Chlor nicht ohne großen Verlust in Gasgestalt aufsammeln, weil es sowohl vom Wasser als vom Quecksilber absorbiert wird. Zur Füllung der Flaschen oder der Glasglocken bedient man sich am besten einer gesättigten Auflösung von Kochsalz, denn diese Flüssigkeit saugt von den meisten Gasen viel weniger ein, als reines Wasser. Man schreibt auch vor, das Chlorgas auf die Weise aufzusammeln, dass man die Gasleitungsröhre bis auf den Boden eines langen cylindrischen Glases reichen lässt, dessen Oeffnung nicht sehr weit, oder unvollkommen mit einem Pfropfe verschlossen ist, durch welchen die Röhre geht. Da das Chlorgas viel schwerer als die atmosphärische Luft ist, so sammelt es sich zu unterst an, und indem sich das Gefäß mit Chlorgas füllt, wird die atmosphärische Luft nach oben ausgetrieben, so dass endlich das Gefäß nur mit Chlor gefüllt ist. Man muss dann, wenn man das Gas sich im Glase erheben sieht, dieses senken, so dass die Gasleitungsröhre allmählig herausgezogen wird; denn würde man sie gegen das Ende auf einmal herausziehen, so würde atmosphärische Luft eindringen, um ihren Raum auszufüllen. Ist eine größere Anzahl von den mit diesem Gas gefüllten Glasgefäßen erforderlich, so lässt man es aus dem einen in das andere treten, auf die Weise, wie die beiste-

hende Figur 12. zeigt. *A*, *B* und *C* sind Flaschen mit geschliffenen Hälsen, in welche entsprechend eingeschliffene Glasstöpsel passen. Man verschließt sie jetzt mit Korkstöpseln, wovon jeder mit 2 Löchern versehen ist, durch die zwei Glasröhren gehen, von denen die eine, durch welche das Gas eingeleitet wird, bis auf den Boden der Flasche reicht, die andere aber unmittelbar mit dem Kork endigt. Durch diese tritt das Gas wieder heraus, so dass ein beständiger Strom von Chlorgas durch die Flaschen geht. Die Röhren sind außen über dem Kork gebogen und unter sich durch Kautschuckröhren verbunden, wie die Figur 12. zeigt. Die Anzahl der Flaschen und die Größe derselben richtet sich nach dem Bedarf. Das Einleitungsrohr von der Flasche *A* wird mittelst einer Kautschuckröhre an das Chlorcalciumrohr gebunden, welches das Gas von dem Gas-Entwickelungs-Apparate ableitet. Um aus diesen Flaschen die atmosphärische Luft, welche darin enthalten ist, völlig auszutreiben, muss viel Gas hindurchgehen, und da das Gas, welches mit atmosphärischer Luft vermischt aus der letzten Flasche austritt, sehr nachtheilig für das Athmen sein würde, wenn man es sich in dem Zimmer verbreiten lassen wollte, und es außerdem zu mehreren anderen Zwecken nützlich angewendet werden kann, so trifft man gern eine Vorkehrung, um es zu einem solchen Zweck zu benutzen. Z. B. wenn man in das Gefäß *D*, in welches das Ableitungsrohr bis auf den Boden eingeführt wird, eine hinreichende Menge von einem genau zusammengeriebenen Gemisch von trockenem kohlen-sauren Kali und frisch gelöschtem, ebenfalls trockenem kaustischen Kalk locker einschüttet, so wird das Gas davon vollkommen absorbiert und ein Salz, chloresaurer Kali (von dem weiter unten näher die Rede sein wird), gebildet, welches ein für eine Menge chemischer Versuche anwendbares Präparat ist.

Fig. 12.



Man verschließt sie jetzt mit Korkstöpseln, wovon jeder mit 2 Löchern versehen ist, durch die zwei Glasröhren gehen, von denen die eine, durch welche das Gas eingeleitet wird, bis auf den Boden der Flasche

reicht, die andere aber unmittelbar mit dem Kork endigt. Durch diese tritt das Gas wieder heraus, so dass ein beständiger Strom von Chlorgas durch die Flaschen geht. Die Röhren sind außen über dem Kork gebogen und unter sich durch Kautschuckröhren verbunden, wie die Figur 12. zeigt. Die Anzahl der Flaschen und die Größe derselben richtet sich nach dem Bedarf. Das Einleitungsrohr von der Flasche *A* wird mittelst einer Kautschuckröhre an das Chlorcalciumrohr gebunden, welches das Gas von dem Gas-Entwickelungs-Apparate ableitet. Um aus diesen Flaschen die atmosphärische Luft, welche darin enthalten ist, völlig auszutreiben, muss viel Gas hindurchgehen, und da das Gas, welches mit atmosphärischer Luft vermischt aus der letzten Flasche austritt, sehr nachtheilig für das Athmen sein würde, wenn man es sich in dem Zimmer verbreiten lassen wollte, und es außerdem zu mehreren anderen Zwecken nützlich angewendet werden kann, so trifft man gern eine Vorkehrung, um es zu einem solchen Zweck zu benutzen. Z. B. wenn man in das Gefäß *D*, in welches das Ableitungsrohr bis auf den Boden eingeführt wird, eine hinreichende Menge von einem genau zusammengeriebenen Gemisch von trockenem kohlen-sauren Kali und frisch gelöschtem, ebenfalls trockenem kaustischen Kalk locker einschüttet, so wird das Gas davon vollkommen absorbiert und ein Salz, chloresaurer Kali (von dem weiter unten näher die Rede sein wird), gebildet, welches ein für eine Menge chemischer Versuche anwendbares Präparat ist.

Je länger man das Gas durch die Flaschen streichen lässt, um so sicherer werden sie von atmosphärischer Luft befreit.

und zuerst in der Reihe die, welche der Gas-Entwicklung am nächsten steht. Man nimmt die Flaschen ab, während das Gas noch durchzuströmen fortfährt, weil das einströmende Gas den Raum ersetzen muss, welcher vorher von dem Rohr eingenommen wurde. Das Rohr darf aus diesem Grunde auch nicht zu schnell herausgezogen werden, und, so bald es herausgezogen ist, muss die Flasche sofort mit ihrem Glasstöpsel verschlossen werden. Man beginnt mit der letzten Flasche und endigt mit der ersten oder der dem Gas-Entwicklungs-Apparate am nächsten stehenden Flasche. Es ist jedoch nicht wohl möglich, dieses so auszuführen, dass sich nicht eine geringe Quantität Luft dem Chlorgase beimische, ehe die Flasche verschlossen wird. Das Gas, welches hierbei entweicht, wirkt auf eine sehr schädliche Weise auf die Respirations-Organen des Arbeiters ein. Die beste Art, diesen Uebelstand zu vermeiden, besteht darin, dass man mehrfach zusammengelegte, mit Alkohol befeuchtete und hernach gelinde ausgedrückte Leinwand vor die Nase und den Mund bindet. Hier- von wird das Chlorgas eingesogen, während sich die Luft hindurch filtrirt. Wird dieses versäumt, so muss man sich darauf gefasst machen, wenigstens einige Stunden lang das Gefühl von Schnupfen und einen beschwerlichen Reiz zum Husten in der Luftröhre zu haben, und es können selbst schlimmere Zufälle dadurch veranlasst werden.

Will man sich trocknes und reines Chlor verschaffen, so sammelt man das Gas über einer Flüssigkeit, z. B. einer Kochsalzanflösung, in einer Glasglocke auf, die oben mit einem Hahn versehen ist. Das Gefäß, welches man mit Gas füllen will, muss ebenfalls mit einem ähnlichen Hahn versehen sein, der auf die Luftpumpe geschraubt, und wodurch die Luft aus dem Gefäße ausgepumpt werden kann. Man bindet dann luftdicht eine mit gröblichem Pulver von Chlorcalcium gefüllte Glasröhre zwischen die mit Gas gefüllte Glocke und das luftleere Gefäß; werden dann die Hähne beider geöffnet, so saugt das luftleere Gefäß das Gas aus der Glocke durch die mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Das darin liegende Salzpulver nimmt dann alle Feuchtigkeit aus dem Gase auf, welches nun trocken in das luftleere Gefäß kommt. Es versteht sich, dass man den Hahn des letztern nicht ganz öffnen darf, sondern nur zum Theil, damit nicht das Gas zu schnell durch

das Chlorcalcium gehe. Man muss zuvor den mehligten Theil des Pulvers durch Absieben weggeschafft haben, weil er sonst leicht mit dem Gase in das luftleere Gefäß geblasen wird. Das Chlorcalciumrohr muss vor der Verbindung mit dem luftleeren Gefäß mit Chlorgas gefüllt werden, was am besten auf die Weise geschieht, dass man durch Chlorgas aus der Glocke die Luft daraus austreiben lässt.

Versucht man das Gas über Quecksilber aufzufangen, so wird es davon noch schneller als vom Wasser absorbiert und bildet auf der Oberfläche des Quecksilbers ein dunkelgraues pulveriges Gemenge von Chlorquecksilber und metallischem Quecksilber.

Die Farbe des Chlorgases ist dunkelgelb. Je mehr es mit Luft vermengt ist, um so blasser ist es. Manche finden etwas Grünliches in seiner Farbe; in Beziehung hierauf bekam es von Humphry Davy seinen Namen, vom griechischen Wort *χλωρός*, grünlich. Es hat einen eigenthümlichen, ersticken- den Geruch, welcher ein Gefühl von Trockenheit in der Nase und einen Reiz zum Husten in der Luftröhre, mit Druck auf der Brust, hervorbringt, was kürzere oder längere Zeit anhält je nachdem die Luft, die man eingeathmet hat, weniger oder mehr mit Chlorgas vermischt war. Die Symptome gehen leicht in Schnupfen mit Kopfweh und gelindem Fieber über. Reines Chlorgas ist beim Einathmen absolut tödtlich. Sein spezifisches Gewicht ist 2,47, nach der Wägung von Gay-Lussac und Thénard. Aus dem Atomgewicht des Chlors berechnet ist es 2,4403. Sein Lichtbrechungsvermögen ist = 2,623. Es unterhält das Verbrennen sehr vieler Körper, und die meisten entzünden sich darin bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, wodurch es sich sowohl vom Sauerstoff als Schwefel unterscheidet. Reibt man metallisches Antimon oder Wismuth zu feinem Pulver, und lässt dieselben in einem dünnen Strahl in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche fallen, so entzündet sich das Pulver in dem Gase und es fällt als ein Feuerregen darin nieder. Führt man zusammengewickeltes unächtes Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) in das Gas, so wird es augenblicklich glühend. Befestigt man, nach der Angabe von Böttger, ein wenig zusammengewickeltes unächtes Blattgold an dem Ende eines feinen Drahts von Messing, Argentan (nickelhaltigem Messing), Kupfer oder Eisen, und führt



dieses Ende in das Chlorgas, so entzündet sich zunächst das Blattgold, und darauf auch der Metalldraht, welcher dann mit starkem Glanz verbrennt. Die dabei entstehende Chlorverbindung schmilzt durch die Hitze zu Kugeln, welche abfallen und auf dem Boden zerspringen, wobei unzählige Feuerfunken umhergeworfen werden. Eisendraht brennt in dem Chlorgase, wie im Sauerstoffgas, aber ein Theil der Chlorverbindung verflüchtigt sich und erfüllt das Gefäß mit einem rothen Rauch von Eisenchlorid. Der Versuch glückt nicht gleich gut mit allen Metallen; die meisten lassen sich darin nicht entzünden. Diese Verbindungen werden Chlorüre oder Chloride genannt und gehören zu der Klasse von Körpern, welche wir Salze nennen. Ein Wachslicht brennt im Chlorgase mit rufsender Flamme.

Wird Chlorgas zu  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  seines Volumens zusammengedrückt, so wird es, nach Faraday's Versuchen, condensirt, und bildet eine tief dunkelgelbe oder grünlichgelbe Flüssigkeit, welche, selbst weit unter dem Gefrierpunkte des Wassers, nicht fest wird. Ihr specifisches Gewicht scheint 1,33 zu sein. Sie bricht das Licht weniger als Wasser, und kann bei diesem Drucke, der 4 oder 5 Atmosphären entspricht, in einem passenden Apparat, bei  $+ 33^{\circ}$  überdestillirt werden. Hört der Druck auf, so verdampft die Flüssigkeit sogleich, und erregt dabei eine so starke Kälte, dass sich ein Theil des condensirten noch einige Augenblicke lang flüssig erhält, nachdem der Druck schon aufgehört hat.

Das Atomgewicht des Chlors ist 221,326. Es wird durch Cl bezeichnet. Es verbindet sich nach Doppelatomen. Cl wiegt 442,651.

Das Chlor verbindet sich schwierig mit *Sauerstoff* und nie unmittelbar. Wir kennen vier Oxydationsstufen davon, ein Oxyd und drei Säuren, worin Chlor den Sauerstoff in dem relativen Verhältnisse = 1, 3, 5 und 7 aufnimmt. Wir werden späterhin diese Körper kennen lernen.

Die Verbindungen des Chlors mit elektropositiveren Körpern werden nach einem ähnlichen Princip benannt, wie die Oxyde. Die, welche in der Zusammensetzung einem Suboxyd proportional ist, wird *Subchlorür*, die dem Oxydul proportionale *Chlorür*, die dem Oxyd proportionale *Chlorid*, die einer niedrigeren Säurestufe proportionale *Superchlorür*, und die einer Säure proportionale *Superchlorid* genannt.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich das Chlor, so viel man bis jetzt weiß, nur in einem einzigen Verhältnisse zu Chlorwasserstoff, welcher eine der stärksten Säuren bildet, bekannt unter dem Namen Salzsäure, deren ausführlichere Beschreibung unter den Säuren folgt. Werden gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas bei Feuerlicht oder im Dunkeln miteinander vermengt, so verbinden sie sich nicht; wird aber das Gemenge vom Tageslicht getroffen, so vereinigen sie sich nach und nach, und es verschwindet die Farbe des Gases. Geschieht der Versuch über Wasser, so steigt dieses in dem Maße, als die Verbindung vor sich geht, weil das Chlorwasserstoffgas, welches gebildet wird, darin auflöslich ist. Waren die Gase rein und genau gemessen, so bleibt kein Rückstand. Wird dagegen das Gemenge unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffen, so brennt es mit Knall ab, wie Knallluft. Diese Mengung darf daher nie im Tageslichte vorgenommen werden, und will man diesen Effect durch das Sonnenlicht hervorbringen, so macht man die Mengung in einem dunkeln Zimmer, bedeckt das Gefäß mit einem undurchsichtigen Futterale, wenn es in's Tageslicht gebracht wird, und nimmt jenes durch eine passende Vorrichtung ab, so dass man vor den Glassplittern gesichert ist, wenn das Glas zerschlagen wird. Ist die Luft klar und steht die Sonne hoch am Himmel, so explodirt das Gemenge in dem Augenblicke, in dem es enthüllt wird. Es sind in diesem Falle die Strahlen des violetten Saumes vom Farbenbilde, welche das Gasgemenge entzünden. Die rothen, gelben oder grünen wirken nicht darauf. Deshalb entsteht keine Explosion, wenn das Gas in Glas eingeschlossen ist, welches eine von diesen Farben hat. Auch der elektrische Funke, ein glimmender Spahn, ein wenig hineinfallendes unächtes Blattgold oder einige hineinfallende Körner von Antimonpulver entzünden dieses Gasgemenge. Sammelt man das durch die Explosion gebildete Chlorwasserstoffsäuregas, so findet man, dass sein Volumen gleich groß mit dem Volumen des Gasgemenges vor der Verbindung ist, so dass also hier keine Condensation statt findet.

Das Gas der Chlorwasserstoffsäure hat nach Biot's und Arago's Wägung 1,2474 specifisches Gewicht. Wird sein specifisches Gewicht nach dem aus dem Atomgewicht berechneten spec. Gewicht des Chlorgases, = 2,4403, und dem das Wasser-

stoffgases berechnet, so erhält man 1,2545. Nach dem durch directe Versuche gefundenen specifischen Gewicht des Chlorgases = 2,47 würde das Gas der Chlorwasserstoffsäure 1,2784 wiegen, wonach es also den Anschein hat, als wäre das berechnete Resultat für das specifische Gewicht des Chlorgases richtiger, als das durch directe Wägung erhaltene.

*Chlorstickstoff.* Mit Stickstoff verbindet sich das Chlor, wenn sich beide im Entstehungszustande treffen, zu einem Körper von sehr sonderbaren Eigenschaften, welcher im Jahre 1812 von Dulong entdeckt wurde. Wir nennen ihn Chlorstickstoff. Man erhält ihn, wenn man eine Glasglocke mit einer nicht völlig gesättigten Auflösung von Salmiak (Chlorammonium), oder überhaupt von einem Ammoniaksalze in Wasser füllt, diese dann in eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Schale umstülpt, und hierauf Chlorgas in die Glocke leitet; das Gas wird allmählig absorbirt, die Flüssigkeit nimmt eine gelbliche Farbe an, und man sieht ölartige Tropfen sich auf der Oberfläche bilden, die dann zu Boden sinken und sich zu einem pomeranzengelben, ölartigen Liquidum ansammeln welches Chlorstickstoff ist. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft geht seine Bildung nur langsam vor sich, aber bei  $+ 28^{\circ}$  bis  $+ 30^{\circ}$  sehr schnell. Der Verlauf dieser Operation ist folgender: Das Ammoniak in dem Salze besteht aus Stickstoff und Wasserstoff. Ein Theil Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, die in der Flüssigkeit bleibt, und der Stickstoff verbindet sich in dem Entstehungs-Momente mit einem andern Theile Chlor; aber diese Verbindung ist in Wasser schwer löslich, und sie scheidet sich, nachdem die Flüssigkeit, so viel sie konnte, davon aufgenommen hat, in Gestalt feiner Tropfen ab, die sich dann zu größeren ansammeln. Sobald die Flüssigkeit einen gewissen Ueberschuss an Säure erhalten hat, hört alle fernere Einwirkung des Chlors auf.

Der Chlorstickstoff ist eine ölartige dunkelgelbe Flüssigkeit, die an der Luft sehr schnell verfliegt, einen eigenen, dem des Chlors ähnlichen Geruch besitzt, und dabei einen sehr heftigen Reiz auf die Augen ausübt. Ihr specifisches Gewicht ist 1,653. Sie wird selbst bei hohen Kältegraden nicht fest. In verschlossenen Gefäßen kann sie bei  $+ 71^{\circ}$  unverändert überdestillirt werden. Bei  $+ 93^{\circ}$  geschieht dieses mit heftigem Kochen oder fast Aufbrausen, und bei einer Temperatur zwischen

+ 96 und 100° explodirt sie mit einem äußerst heftigen Knalle, wodurch selbst offene Gefäße, worin sie sich befindet, zerschlagen werden. Diese Explosion ist von Feuer begleitet, und die Flüssigkeit verwandelt sich dabei in ein Gemenge von Chlorgas und Stickgas, in welchem sich das Volumen des erstern zu dem des letztern verhält = 3 : 1. Die Ursache der Heftigkeit dieser Zersetzung und des Feuers, ist für uns ein Räthsel, worüber ich schon ausführlicher sprach bei Darstellung der elektrischen Entladung bei der chemischen Verbindung, als Ursache der Feuererscheinung.

Man hat sich sehr bemüht, einen Gehalt an Wasserstoff in dem Chlorstickstoff, so wie auch in den entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs mit Brom und mit Jod darzulegen, dem gemäß die Feuererscheinung bei der Zersetzung des Chlorstickstoffs von der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure, oder von der Vereinigung des Wasserstoffs mit einem Theil des Stickstoffs zu Ammoniak und dessen Vereinigung mit dem Chlor zu Salmiak herrühren würde; aber die Spuren von Chlorwasserstoffsäure oder Salmiak, welche man gefunden hat, sind immer so äußerst un deutlich gewesen, daß offenbar diese Erklärung der Feuererscheinung nicht die richtige sein kann. Da hier noch hinzukommt, dass es einige Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff gibt, welche auf ähnliche Weise in Chlorgas und Sauerstoffgas unter Explosion und Feuererscheinung zersetzt werden, und dasselbe mit Verbindungen verschiedener Metalle mit Stickstoff der Fall ist, so lohnt es nicht die Mühe, eine solche besondere Ursache zur Erklärung der Feuererscheinung bei der Explosion des Chlorstickstoffs aufzusuchen.

Der Chlorstickstoff besteht aus 1 Aequivalent Stickstoff und 3 Aequivalenten Chlor =  $\text{NCl}_3$ , oder in 100 Theilen aus 11,76 Theilen Stickstoff und 88,24 Theilen Chlor. Sein Atomgewicht ist = 1504,99, und sein eigentlich wissenschaftlicher Name *Stickstoffsuperchlorür*, weil wenn die Chlor-Aequivalente darin gegen eine gleiche Anzahl von Sauerstoff-Atomen ausgewechselt werden, salpetrige Säure entsteht. Nach der Ansicht, nach welcher der Chlorstickstoff Wasserstoff enthält, würde er außerdem noch 2 Aequivalente Wasserstoff enthalten =  $\text{NH}^2 + 3\text{Cl}$ . Diese Verbindung  $\text{NH}^2$  ist ein Körper, welcher *Amid* genannt wird. Derselbe kann zwar nicht für sich dargestellt

werden, aber er kommt häufig in Verbindungen sowohl mit einfachen als auch zusammengesetzten Körpern vor. In diesem Fall würde der Chlorstickstoff *Amidsuperchlorür* zu nennen sein.

Die Leichtigkeit, womit der Chlorstickstoff explodirt, macht alle Versuche damit sehr gefährlich, und man darf sich damit nicht ohne die strengsten Vorsichtsmafsregeln beschäftigen, z. B. nicht ohne Umgebung der Apparate mit einem Schirm von Drahtgewebe, ohne Glasmaske vor dem Gesichte u. dgl. Die Untersuchung dieses Körpers zog seinem Entdecker Dulong einen ernstlichen Augenschaden zu und verstümmelte ihm mehrere Finger, und der berühmte Davy, welcher die Untersuchung fortsetzte, wurde durch eine solche unvorhergesehene Explosion ebenfalls im Auge verwundet. Um auf die einfachste und am wenigsten gefährliche Art die explodirende Kraft dieses Stoffes zu zeigen, lässt man einen Tropfen davon von etwas Löschpapier aufsaugen, und nähert dieses dann schnell der Lichtflamme, wodurch er mit einem stärkern Knalle als ein Büchenschuss explodirt. Will man dagegen die dadurch entstehenden gewaltsamen Wirkungen zeigen, so kann man auf eine reine Theetasse etwas, von ein wenig Wasser bedeckten, Chlorstickstoff legen, die Theetasse auf ein loses Brett auf den Boden setzen, und dann den Chlorstickstoff entweder mit einem heifsen Eisen oder mit einem in etwas Baumöl getauchten Stocke berühren. Das Wasser wird umhergeworfen, und das Stück der Theetasse, auf welchem der Chlorstickstoff lag, wird tief in das Brett geschlagen.

Chlorstickstoff, mit reinem Wasser in einer verschlossenen Flasche vermengt, löst sich darin nach und nach auf, das Wasser wird zersetzt, sein Sauerstoff giebt mit dem Stickstoff salpetrige Säure, und sein Wasserstoff mit Chlor Chlorwasserstoffsäure. Bringt man ein Metall zur Flüssigkeit, so nimmt dieses Chlor auf und Stickgas wird frei.

Wird Chlorstickstoff mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) übergossen, so entsteht, durch das Vereinigungstreben der Säure zum Ammoniak, eine gegenseitige Zersetzung der Säure und des Chlorstickstoffs, wobei sich der Stickstoff mit dem Wasserstoff eines Theiles der Säure zu Ammoniak verbindet und Chlorgas entwickelt wird, wovon  $\frac{1}{3}$  vom Chlorstickstoff und  $\frac{2}{3}$  von zersetzter Chlorwasserstoffsäure kommen.

Uebergießt man Chlorstickstoff mit verdünntem liquiden Ammoniak (Stickstoff-Wasserstoff), so wird er ebenfalls zersetzt, das Chlor darin verbindet sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Chlorwasserstoffsäure, welche Salmiak bildet. Ein Aequivalent Ammoniak wird dabei zersetzt und giebt 1 Aequivalent von seinem Stickstoff ab, während 1 Aequivalent Stickstoff von der Chlorverbindung entwickelt wird. Im erstern Falle werden 3 Aequivalente Chlor entwickelt und 1 Aequivalent Chlorammonium (Salmiak) gebildet. Im letztern Falle werden 2 Aequivalente Stickstoff in Freiheit gesetzt und 3 Aequivalente Chlorammonium gebildet. Es ist klar, dass wenn diese relativen Quantitäten wirklich so erhalten werden, wie sie hier angegeben wurden, der Chlorstickstoff keinen Wasserstoff enthalten kann. Die leichteste Methode für die Entscheidung dieser Frage besteht in einer genauen Untersuchung der Richtigkeit dieser Verhältnisse, was nicht mit der Gefahr wie die unmittelbare Analyse des Chlorstickstoffs verbunden ist.

Der Chlorstickstoff hat die Eigenschaft zu explodiren, wenn er mit gewissen Körpern in Berührung kommt, mit anderen dagegen sich ohne Explosion zu vereinigen. Wegen der Sicherheit bei Versuchen mit diesem Körper, ist es von Wichtigkeit zu wissen, mit welchen er explodirt. Die Ursache dieser Explosion durch Berührung mit gewissen Körpern möchte wohl hauptsächlich katalytischer Natur sein.

Unter den unorganischen Körpern explodirt er mit folgenden nicht: Schwefelkohlenstoff, worin er sich leicht auflöst; wird dieser dann angezündet und verbrennt, so erleidet der Chlorstickstoff eine langsame Zersetzung; verdünnte Auflösungen von Alkali, sowohl Kali als Ammoniak; Schwefel; Kohle; Schwefelwasserstoff- und Arsenikwasserstoffgas, aus denen Schwefel und Arsenik abgeschieden werden; Metalle, z. B. Zink, Zinn, Quecksilber, Kupfer; Schwefelmetalle, z. B. Schwefelantimon, Zinnober; concentrirte Säuren; Salze, z. B. salpetersaures Silber, welches indess davon getrübt wird und Chlor Silber giebt.

Mit folgenden unorganischen Materien *explodirt* er: Phosphor giebt von allen die stärkste Explosion; alle Verbindungen von Phosphor in unoxydirtem Zustande, z. B. Phosphorcalcium, Phosphorwasserstoffgas, die Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, in Aether, in flüchtigen Oelen; Selen, Arsen

Sickoxydgas, concentrirtes kaustisches Kali und concentrirtes kaustisches Ammoniak.

Mit folgenden organischen Producten explodirt er nicht: Alkohol, welcher ihn nicht auflöst, sich aber damit zu einem in Alkohol unlöslichen, nicht explodirenden, öartigen Körper verbindet; Aether, mit welchem er sich auf dieselbe Art verhält, die Verbindung gleicht Wachs; Campher, mit welchem er sich verbindet, und aus welcher Verbindung er wieder durch Alkohol abgeschieden werden kann, welcher den Campher auszieht; Zucker, Manna, Gummi, Stärke, Indigo, Gummi Ammoniacum, Gummilack, Harz, Wachs, Wallrath, Butter, Fett — Mit folgenden organischen Materien *explodirt* er: Palmöl, Fischthran, Baumöl, Leinöl, Bernsteinöl, Terpenthinöl, Ambra, Myrrhe, Kautschuck. Die Verbindungen von Talgsäure und Oelsäure (die Seifen) mit den Oxyden des Quecksilbers, Silbers und Kupfers explodiren; aber die entsprechenden Verbindungen mit den Erdarten und mit Zinn- und Kobaltoxyd explodiren nicht. Mehrere der Flüssigkeiten, welche mit dem Chlorstickstoff explodiren, verlieren diese Eigenschaft, wenn man zuvor Chlorgas durch dieselben leitet.

*Chlorschwefel.* Mit Schwefel verbindet sich das Chlor leicht und bei gewöhnlicher Temperatur. Wir kennen nicht weniger als 5 Verbindungen zwischen Schwefel und Chlor, von denen 3 für sich darstellbar sind, die beiden übrigen aber nur in Verbindung mit anderen Körpern existiren können.

*a. Schwefelchlorür.* Man legt gewaschene und getrocknete Schwefelblumen in ein hohes cylindrisches Glasgefäß, und leitet Chlorgas bis auf den Boden des Gefäßes. Der Schwefel absorbirt das Gas, erweicht und zergeht endlich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Die Masse wird warm und muss dadurch abgekühlt werden, dass das Gefäß in mit Eis vermengtes Wasser gesetzt wird. Man lässt das Gas so lange durchstreichen, als es noch aufgesogen wird. Es ist schwierig den Schwefel zu sättigen und man muss das Chlorgas lange hindurchstreichen lassen, wobei viel weggeht, ohne absorbirt zu werden. Es ist daher am besten, die Operation zu unterbrechen, wann die Absorption anfängt langsam vor sich zu gehen, und dann die Verbindung zu destilliren, wobei der noch nicht gesättigte Schwefel in der Retorte zurückbleibt.

Als Darstellungsmethoden hat man auch angegeben, 6 Theile

Quecksilberchlorid (Sublimat) oder 2 Theile Zinnchlorid mit 1 Theile Schwefel zu vermischen und das Gemisch zu destilliren. Der Chlorschwefel geht dann in die Vorlage über, und das Metall bleibt mit Schwefel verbunden in der Retorte zurück, vermischt mit ein wenig überschüssig angewandtem Schwefel.

Das Schwefelchlorür ist ein gelbrothes Liquidum von einem eigenthümlichen, sehr widrigen Geruch und scharfen unangenehmen Geschmack. Es raucht in der Luft, indem durch deren Feuchtigkeit das Abgedunstete zersetzt wird. Sein specifisches Gewicht in flüssiger Gestalt ist = 1,628. Sein Siedepunkt ist + 139°. In Gasform ist sein specifisches Gewicht nach directen Versuchen = 4,77. Es besteht in 100 Theilen aus 47,61 Th. Schwefel und 52,39 Th. Chlor, was 2 Atomen Schwefel und 2 Atomen oder 1 Aequivalent Chlor =  $S^2Cl$  entspricht. Sein Atomgewicht ist = 844,98. Sein Gas besteht aus 1 Volumen Schwefelgas und 1 Volumen Chlorgas, condensirt von 2 Volumen zu 1 Volumen. Das hiernach berechnete specifische Gewicht in Gasform ist = 4,664.

In Wasser sinkt es zu Boden wie ein Oel, und zersetzt sich langsam damit, wobei sich das Chlor mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure verbindet, und die eine Hälfte des Schwefels ausgeschieden wird, während sich die andere mit dem Sauerstoff des Wassers zu unterschwefliger Säure verbindet, welche letztere jedoch sich bald, auf die dieser Säure eigene Art, in schweflige Säure und Schwefel, welcher sich niederschlägt, zu zersetzen anfangt. Ein getrocknetes Lackmuspapier wird nicht von Chlorschwefel geröthet, aber wohl ein solches, welches Feuchtigkeit enthält, auf deren Kosten sich diese Säuren bilden.

Wird der Chlorschwefel in einem verschlossenen Gefäße mit Schwefel digerirt, so löst sich dieser auf, und das specifische Gewicht der Flüssigkeit wird 1,7. Dabei löst sich, selbst in der Kälte, bedeutend mehr Schwefel auf, als die Flüssigkeit zuvor enthielt. Sättigt man sie in der Wärme damit, so schießt beim Erkalten wieder ein großer Theil des aufgelösten Schwefels in schönen Krystallen an. Wird die Auflösung destillirt, so erhält man wieder unveränderten Chlorschwefel, und der aufgelöst gewesene Schwefel bleibt in der Retorte zurück. Lässt man die Auflösung in offener Luft verdunsten, so schießt daraus der Schwefel ebenfalls in Krystallen an. Sie ist also mehr als eine Auflösung von Schwefel in Chlor-



schwefel, denn als eine niedrigere Chlorstufe des Schwefels zu betrachten. — Der Chlorschwefel löst ferner auch Phosphor und Selen auf; von Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas aber wird er nicht verändert.

*b. Schwefelchlorid.* Der Schwefel nimmt das Chlor sehr schwierig in größerer Menge auf, als zur Bildung von Chlorür erforderlich ist, so dass man es lange für ungewiss hielt, ob wirklich höhere Chlorverbindungen existirten. Um das Chlorid zu erhalten, gießt man das Chlorür in eine tubulirte Retorte, die mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage in Verbindung gesetzt ist, und leitet einen Strom von trockenem Chlorgas durch den Tubulus der Retorte mittelst einer Glasröhre, die bis in das Chlorür reicht. Was von Chlorgas nicht absorbiert wird, leitet man durch ein Rohr aus dem Tubulus der Vorlage ab. Der Apparat wird an einem kalten Orte aufgestellt, wo er gegen starkes Licht geschützt ist oder ganz dunkel steht. Das Chlorgas braucht nicht in rasch auf einander folgenden Blasen eingeleitet zu werden, besonders wenn einmal Retorte und Vorlage schon ganz damit angefüllt sind, weil die Absorption hauptsächlich an der Oberfläche des Chlorürs erfolgt; aber die Zuleitung von Chlor muss mehrere Tage lang fortgesetzt werden, wobei man jedoch nicht mehr hinzuzuleiten braucht, als zur Ersetzung des absorbirten Gases nöthig wird. Das Chlorür vermehrt dabei sehr bedeutend sein Volumen. Aber es ist fast nicht möglich zu entscheiden, wann es gesättigt ist; daher ist es am besten, sie sehr lange auf einander einwirken zu lassen. Man kann allerdings das Chlorid von dem noch nicht gesättigten Chlorür abdestilliren, aber dann muss der Apparat beständig mit Chlorgas angefüllt erhalten werden, weil das Chlorid durch die Hitze zersetzt wird. Die Destillation geschieht im Wasserbade und die Vorlage wird in einer Temperatur von 0° erhalten, indem man sie mit einem mit Eis vermischten Wasser umgiebt. Schon wenn die Temperatur auf + 50° gestiegen ist, beginnt Chlorgas sich aus dem Chlorür zu entwickeln, ehe etwas von diesem anfängt überzudestilliren, was erst über + 64° seinen Anfang nimmt. Wird dann die Zuleitung von Chlorgas fortgesetzt, so absorbiren die Dämpfe das verlorene Chlor wieder im Condensations-Momente, so dass das, was sich in der Vorlage ansammelt, Chlorid ist, von dem selbst ein Theil krystallisirt erhalten wird, wenn

man die Vorlage richtig kalt erhält. Der flüssige Theil hat jedoch nach Marchand dieselbe Zusammensetzung, wie der feste Theil.

Das Schwefelchlorid ist röther als das Chlorür, riecht wie das Chlorür, aber zugleich auch nach Chlor. Bei  $+ 15^{\circ}$  hat es 1,625 spezifisches Gewicht. Im directen Sonnenlicht wird es unter Entwicklung von Chlorgas zersetzt, so dass, wenn es in einer verschlossenen Flasche vom Sonnenlicht getroffen wird, und dieses eine Weile darauf einwirkt, die Flasche zuletzt mit Explosion zerspringt. Bei  $+ 50'$  wird es unter Entbindung von Chlorgas zersetzt. Es besteht in 100 Theilen aus 31,2 Th. Schwefel und 68,8 Th. Chlor, entsprechend 1 Atom Schwefel und 1 Aequivalent Chlor =  $\text{S}\text{Cl}$ . Sein Atomgewicht = 643,8. Marchand hat einen Versuch gemacht, sein spezifisches Gewicht in Gasform zu bestimmen; derselbe gab 3,86. Wenn 1 Volumen Schwefelgas sich mit 2 Volumen Chlorgas verbindet, und wenn diese 3 Volumina sich zu 2 condensiren, so wiegt das Gas = 3,552, womit der Versuch so nahe übereinstimmt, als man bei einem so leicht durch Hitze zersetzbaaren Körper erwarten kann.

Gegen Wasser verhält es sich wie das Chlorür, mit dem Unterschiede, dass es sich mit dem Wasser gerade auf in Chlorwasserstoffsäure und unterschweflige Säure zersetzt, welche letztere jedoch sogleich wieder zerfällt in Schwefel, welcher sich abscheidet, und in schweflige Säure, welche in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

*c. Schwefelsesquichlorür.* Wird Schwefelchlorid lange Zeit in einer Retorte bis zu  $+ 55^{\circ}$  erhitzt erhalten, während man wasserfreie atmosphärische Luft durch die Retorte leitet, so wird Chlorgas davon weggeführt. Gegen das Ende kann man die Temperatur bis zu  $+ 70^{\circ}$  erhöhen. Darauf wird es überdestillirt, wobei noch ein wenig Chlorgas weggeht. Es ist in Sesquichlorür verwandelt, wenn bei einer erneuerten Destillation kein Chlorgas mehr daraus entwickelt wird.

Das Sesquichlorür ist ein Liquidum und sieht wie das Chlorid aus; es riecht und schmeckt wie das Chlorür. Sein Siedepunkt ist  $+ 73^{\circ}$ . Es besteht in 100 Theilen aus 37,73 Th. Schwefel und 62,27 Th. Chlor, entsprechend 2 Atomen Schwefel und 3 einfachen Atomen Chlor =  $\text{S}^2\text{Cl}^3$ . Da aber das Chlor keine Verbindung zu einfachen Atomen eingeht,

so hat man allen Grund anzunehmen, dass es eine chemische Verbindung ist von 1 Atom Schwefelchlorür und 2 Atomen Schwefelchlorid =  $S^2Cl + 2S^2Cl$ , eine Verbindungsart, die wir auch später als eine nicht ungewöhnliche werden kennen lernen.

d. *Schwefelsuperchlorür* und *Schwefelsuperchlorid* können beide nur in Verbindung mit anderen Körpern existiren, und werden daher bei ihren Verbindungen beschrieben.

Das Schwefelchlorür ist lange bekannt gewesen, die Existenz des Chlorids wurde zuerst von Dumas bewiesen, das Sesquichlorür zuerst von H. Rose dargestellt; zuletzt haben Marchand's Untersuchungen unsere Kenntnisse von diesen Körpern in's Klare gebracht.

*Chlorphosphor.* Sowohl Phosphor als Phosphorwasserstoff entzünden sich und brennen mit blasser Flamme im Chlorgase. Beträgt die Menge des Phosphors nicht mehr als 1 Gran auf 9 Cubikzoll Gas, so wird das Product der Vereinigung fest und setzt sich als ein krystallinisches Gewebe ab; beträgt aber der Phosphor mehr als 2 Gran, so wird die Verbindung flüssig. Chlor giebt mit Phosphor drei bestimmt verschiedene Verbindungen; ihre Eigenschaften und Bereitungsarten sind folgende:

a) *Phosphorsuperchlorid* wird auf zwei Arten erhalten: 1) Phosphor wird in eine mit einem Hahne versehene Retorte gelegt; die Luft wird ausgepumpt und trocknes Chlorgas allmählig hineingelassen. Der Phosphor fängt an zu rauchen, und entzündet sich, wenn das Gas schnell hinzugelassen wird. Wenn kein Gas mehr absorbirt wird, so findet man auf den Wänden der Retorte einen weissen Körper sublimirt, welcher diese Verbindung ist. 2) In das sogleich zu beschreibende Phosphorsuperchlorür, welches sich in einem cylindrischen Glasgefäße befindet, wird so lange getrocknetes Chlorgas geleitet, als dasselbe noch aufgesogen wird und bis die flüssige Verbindung durchaus fest geworden ist. Um sicher zu sein, dass kein Theil der flüssigen Verbindung mehr übrig ist, wird das Gefäß am Boden gelinde erwärmt, wo dann die letztere, als die flüchtigste, sich höher im Gefäße hinauf zieht und da vom Gase getroffen wird. Auf diese Art erhält man diese Verbindung am besten in gröfserer Menge und ohne dazu kostbarer Apparate zu bedürfen.

Die Verbindung ist schneeweiss und stellt, auf die erstere Weise erhalten, eine weisse, krystallinische Wolle, nach der letztern, eine mehr zusammenhängende Masse dar. Sie sublimirt sich mit der grössten Leichtigkeit bei einer Temperatur, welche nicht bis zu  $+ 100^{\circ}$  geht. Bei einer gelinden Pression in verschlossenen Gefässen, z. B. in einer wohl verkorkten Glasröhre kann sie vor der Verflüchtigung geschmolzen werden. Beim Erkalten erlangt sie eine krystallinische Textur und wird durchscheinend. Ihr Siedepunkt ist, nach Mitscherlich, bei  $148^{\circ}$ . An der Lichtflamme entzündet sie sich und brennt unter Bildung von Phosphorsäure und Entwicklung von Chlor. Die meisten brennbaren Körper verbinden sich mit dem Chlor derselben und scheiden den Phosphor ab. Mit Wasser verbindet sie sich mit solcher Heftigkeit, dass, wenn sie in Pulverform oder als grösseres Stückchen in Wasser gebracht wird, ein grosser Theil der Verbindung durch die Hitze verflüchtigt wird, welche durch die Auflösung eines andern Theiles entsteht. Giesst man dagegen, umgekehrt, eine grössere Menge Wasser auf Pulver von diesem Körper, so wird es, ohne dass dieser verfliegt, aufgenommen, wobei aber dieser, nach Dulong, eine Art von Veränderung erleidet, ehe er vom Wasser aufgenommen wird, und in Form von ölartigen Tropfen auf die Oberfläche steigt, welche dann niedersinken und ohne Rückstand aufgelöst werden. Durch die Auflösung in Wasser wird er vollkommen zersetzt, der Phosphor oxydirt sich auf Kosten des letztern zu Phosphorsäure, und der Wasserstoff, welcher dabei vom Sauerstoffe geschieden wird, ist gerade hinreichend, um das Chlor in Chlorwasserstoffsäure zu verwandeln. Hieraus folgt, dass er auf 100 Theilen Phosphor 564,13 Theile Chlor enthalten, oder in 100 Theilen aus 15,06 Phosphor und 84,94 Theilen Chlor bestehen muss, was auf 1 Volumen gasförmigen Phosphor 5 Volumina Chlor ausmacht. Er wird mit  $\text{PCl}_5$  bezeichnet. Sein Doppelatom- (Äquivalent-) Gewicht ist = 2605,545. Da dieser Körper in Gasform die Eigenschaft hat, ein hineingebrachtes, scharf getrocknetes Lackmuspapier zu röthen, so hat man ihn als eine eigene Säure betrachtet; aber wahrscheinlich werden die Säuren auf Kosten des Lackmuspapiers gebildet, dessen Farbe sie dann röthen.

b) *Phosphorsuperchlorür*. Man erhält es am leichtesten auf folgende Art: In eine kleine tubulirte Retorte *d*, Fig. 15.

Taf. I. bringt man wohl abgetrocknete Stücke von Phosphor. In den Tubus der Retorte ist, mittelst eines Korks, die gekrümmte Röhre *e* luftdicht eingepasst, welche durch ein Kautschuckgelenk an das mit Chlorcalcium gefüllte Rohr *c* angebunden ist. Man verbindet nun das Chlorcalciumrohr mit einem von den vorhin beschriebenen Apparaten für die Bereitung des Chlorgases, in welchem man jedoch vorher so lange Chlorgas sich hat entwickeln lassen, dass die atmosphärische Luft daraus entfernt worden ist. Der Hals der kleinen Retorte *d* geht luftdicht in die kleine Vorlage *f*, welche zur Aufnahme des gebildeten Phosphorsuperchlorürs dient, und mit einer gebogenen Röhre zur Ableitung des überschüssigen Chlorgases versehen ist. Sobald man sieht, dass der ganze Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man die Retorte *d* gelinde mittelst einer Weingeistlampe, wobei der Phosphor mit grünllicher Flamme zu Superchlorür verbrennt, welches als eine farblose Flüssigkeit in die abzukühlende Vorlage *f* überdestillirt. Sorgt man dafür, dass durch ein fortwährendes Erwärmen stets eine hinreichende Menge Phosphordampf mit dem zuströmenden Chlorgas in Berührung kommt, so entsteht nur flüssiger Chlorphosphor. Ist aber ein Ueberschuss von Chlorgas vorhanden, so entsteht auch fester, was man alsdann schon an der anders beschaffenen, knisternden Flamme, womit der Phosphor verbrennt, erkennen kann. Das so erhaltene Superchlorür enthält gewöhnlich etwas ungebundenen Phosphor aufgelöst, wovon man es durch nochmalige Destillation bei gelinder Wärme befreit. Enthält es umgekehrt etwas Superchlorid, so verwandelt man dasselbe dadurch in Superchlorür, dass man die Flüssigkeit sehr gelinde mit Phosphor erwärmt.

Eine andere Darstellungsweise dieser Verbindung besteht darin, dass man Phosphordampf über erhitztes Quecksilberchlorür (Calomel) leitet. In dieser Absicht legt man in das zugeschmolzene Ende einer Glasröhre wohl abgetrocknete Stücke von Phosphor, und füllt den übrigen Theil der Röhre, in einer Länge von 6—8 Zoll, mit kleinen Stücken von Quecksilberchlorür. Das offene Ende der Röhre wird alsdann vor der Glasbläserlampe ausgezogen und der ausgezogene Theil etwas abwärts gehogen, den man alsdann durch einen Kork in eine zur Aufnahme des Chlorphosphors bestimmte kleine Vorlage leitet, die während der Operation abgekühlt wird.

Man erhitzt nun den Theil der Röhre, in welchem das Quecksilberchlorür liegt, so stark, als es dasselbe, ohne zu sublimiren, vertragen kann; und hierauf erhitzt man auch den Phosphor, so dass er langsam verflüchtigt wird. Sobald seine Dämpfe mit dem Chlorür in Berührung kommen, wird dieses zersetzt, indem sich Chlorphosphor bildet, welcher überdestillirt, während das mit dem Chlor verbunden gewesene Quecksilber theils metallisch abgeschieden wird, theils mit Phosphor zu einem in der Röhre bleibenden, dunkelröthlichen Körper in Verbindung tritt. Auch der auf diese Art dargestellte Chlorphosphor enthält etwas Phosphor aufgelöst, und ist daher bei gelinder Wärme nochmals umzudestilliren.

Das Phosphorsuperchlorür ist ein farbloses, dünnflüssiges, an der Luft rauchendes Liquidum. Es besitzt einen eigenen, heftigen Geruch. Sein specifisches Gewicht ist 1,45. Es röthet getrocknetes Lackmuspapier nicht, wohl aber das feuchte. Es kann an der Lichtflamme entzündet werden und brennt mit der Flamme des Phosphors. In Wasser sinkt es wie ein Oel zu Boden, und löst sich dann allmählig, durch Zersetzung des Wassers, als Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure auf. Dabei sieht man auf jedem Tropfen sich eine Luftblase bilden, welche bisweilen so zunimmt, dass der Tropfen auf die Oberfläche des Wassers steigt. Da in diesem Falle die Bestandtheile des Chlorphosphors gerade phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure bilden, so kann kein Gas entwickelt werden, und deshalb sind diese Luftblasen auffallend. Sie bestehen aus durch Chlorphosphor umschlossenem Chlorwasserstoffsäuregas, und verschwinden ohne Rückstand, und noch ehe sie die Oberfläche der Flüssigkeit erreichen, sobald diese Umhüllung sich öffnet und das Gas in unmittelbare Berührung mit dem Wasser kommt. Es besteht in 100 Theilen aus 22,8 Th. Phosphor und 77,2 Th. Chlor, entsprechend 1 Aequivalent Phosphor und 3 Aequivalenten Chlor =  $\text{PCl}_3$ . Sein Aequivalent-Gewicht ist = 1720,24.

Die Versuche, welche zur Bestimmung des specifischen Gewichts sowohl von diesem als auch dem vorhergehenden Körper in Gasform angestellt worden sind, haben Zahlen ergeben die für beide ein fast gleiches specifisches Gewicht ausweisen. Mitscherlich fand das specifische Gewicht des Superchlorids in Gasform = 4,85, und Dumas das des Superchlorürs

= 4,875. Wenn das Gas des Superchlorids aus 1 Volumen Phosphorgas und 5 Volumen Chlorgas besteht, condensirt von 6 zu 3 Volumina, so wiegt es 4,79, und wenn das Gas des Superchlorürs aus 1 Volumen Phosphorgas und 3 Volumen Chlorgas besteht, condensirt von 4 Volumen zu 2, so wiegt es 4,744. Die Abweichungen der Versuche können von Phosphor hergerührt haben, der sich oxydirt hatte und in Gestalt von Phosphorsäure mit gewogen wurde.

c) *Phosphorchlorür* wird erhalten, wenn in dem vorhergehenden so viel Phosphor aufgelöst wird, als es aufzunehmen vermag. Wie viel dies beträgt, ist noch nicht ausgemittelt, so wie auch nicht zu entscheiden ist, ob es eine chemische Verbindung oder eine bloße Auflösung von Phosphor in Superchlorür, oder ob es ein Chlorür ist, welches noch außerdem Phosphor aufgelöst enthält. Den äusseren Verhältnissen nach gleicht es dem vorigen. Lässt man es von Papier einsaugen, so entzündet sich dieses nach einigen Augenblicken von selbst. Es wird von Wasser in Chlorwasserstoffsäure, phosphorige Säure und Phosphor zersetzt, der indessen hartnäckig die letzten Antheile Chlor behält. Der Phosphor, welcher dabei zurückbleibt, ist völlig farblos und in geschmolzenem Zustande wasserklar.

Serullas und Rose haben Verbindungen zwischen Chlor, Schwefel und Phosphor entdeckt. Legt man, nach Serullas, in eine kleine Glaskugel (z. B. wie Taf. I. Fig. 13.) Phosphorsuperchlorid, und entwickelt in der Flasche Schwefelwasserstoffgas, indem man darin Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure übergießt, so wird das Superchlorid von dem darüber strömenden Gas in der Art zersetzt, dass sich der Wasserstoff des letztern mit Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, die als Gas weggeht, und der Schwefel in Verbindung mit der Masse in der Kugel bleibt. Wenn das weggehende Schwefelwasserstoffgas nicht mehr nach Chlorwasserstoffsäure riecht oder nicht mehr an der Luft raucht, so ist die Zersetzung beendet. Die in der Kugel bleibende Verbindung wird alsdann destillirt. Die ersten, übergelenden Tropfen sind etwas unklar, die später kommende Flüssigkeit aber ist farblos und wasserklar. Sie raucht ein wenig an der Luft, und besitzt einen eigenen, durchdringend aromatischen Geruch, vermischt etwas mit dem von Schwefelwasserstoff. Sie ist schwerer als Wasser. Ihr Kochpunkt ist  $+ 125^{\circ}$ . Mit Wasser vermischt, zer-

setzt sie sich allmähig, wobei das Wasser durch abgesetzten Schwefel milchig wird. Von kaustischem Alkali wird sie aufgelöst, unter Bildung einer Chlorverbindung, eines phosphorsauren Salzes und einer Schwefelbasis. In 100 Theilen besteht diese Verbindung aus 62,60 Chlor, 18,95 Schwefel und 18,45 Phosphor, was 1 Atom Schwefel, 1 Atom Phosphor und 3 Atome Chlor ausmacht, die man sich so zusammengepaart denken kann, dass sich 1 Atom Schwefelchlorür,  $S^2Cl$ , mit 1 Atom Phosphorchlorid,  $PCl^2$ , verbunden hat, nach der Formel  $S^2Cl + PCl^2$ , in welchem Falle ihre Zusammensetzung der des Schwefelsesquichlorürs analog ist.

Behandelt man, nach Rose, auf gleiche Weise Chlor-schwefel mit Phosphorwasserstoffgas, so lange als noch Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt wird, so erhält man eine syrupdicke Flüssigkeit von gelber Farbe. Von Wasser wird sie, unter Entwicklung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff und Absetzung von Schwefel, zersetzt. Sie besteht aus 26,91 Chlor, 61,16 Schwefel und 11,93 Phosphor, entsprechend 1 Atom Phosphor, 5 Atomen Schwefel und 2 Atomen Chlor, welche, da der Chlorgehalt nicht hinreichend ist, um mit beiden eine bestimmte Verbindung zu bilden, eine Verbindung auszumachen scheinen von 4 Atomen Schwefelchlorür mit 1 Atom von einer Phosphorverbindung, die aus 2 Atomen Schwefel und 1 Aequivalent Phosphor zusammengesetzt ist =  $PS^2 + 4S^2Cl$ .

*Chlor mit Wasser.* (*Chlor mit Krystallwasser, krystallisiertes Chlor.*) Wird Chlorgas in eine kleine Quantität Wasser von 0° Temperatur geleitet, so setzen sich aus diesem Wasser Krystallschuppen ab, und man kann es endlich ganz und gar in Krystalle verwandeln. Man kannte lange diese Krystalle, ohne bestimmt ihre Natur zu kennen; Davy zeigte, dass sie Wasser enthalten, und Faraday hat uns sowohl ihre Eigenschaften, als ihre Zusammensetzung näher kennen gelehrt. Er glaubt bemerkt zu haben, dass sie leichter im Dunkeln, als im Licht gebildet werden. Sie sind von blasser hellgelber Farbe, von größerm specifischen Gewicht als 1,2, verdunsten leicht an der Luft und sublimiren sich in verschlossenen Gefäßen, in einer Atmosphäre von Chlorgas, wie Campher, von einer Stelle zu der andern, wenn nämlich die Temperatur, ohne im mindesten über diejenige zu gehen, wobei sie gebildet werden, auf irgend einer Stelle des Gefäßes niedriger



wird, als auf der, wo die Krystalle liegen. Sie bilden bei dieser Sublimation Nadeln, welche bisweilen einen halben Zoll lang in das Gefäß reichen. Ihre Form scheint ein längliches Oktaëder mit rhombischer Basis zu sein. In einer Temperatur, die, besonders wenn sie sich unter Wasser oder unter einem höhern Druck befinden, bis zu  $+ 20^\circ$  gehen kann, erhalten sie sich noch, aber darüber werden sie in Chlorgas und Wasser zersetzt. Faraday fand, dass auf 1 Volumen Chlorgas dabei eine Menge Wasser erhalten werde, die 20 Volumen Wassergas entspricht, oder dem Gewichte nach auf 100 Theile 27,7 bis 28 Theilen Chlor und 72,3 bis 72 Theilen Wasser. Sie sind demnach eine Verbindung von 1 Aequivalent Chlor und 10 Atomen Wasser =  $\text{Cl} + 10\text{H}$ . Diese Krystalle bieten eines der wenigen Beispiele einer chemischen Verbindung nicht oxydirter, einfacher Körper mit Wasser dar.

Einige Versuche, welche Faraday mit diesem Körper anstellte, gaben Veranlassung zur Entdeckung der Condensirung der Gase durch den Druck, welchen sie selbst ausüben. Eine Glasröhre wurde an dem einen Ende zugeschmolzen und in der Mitte in einem stumpfen Winkel gebogen. Hierauf wurden die Krystalle von Chlor hineingelegt und das offene Ende zugeschmolzen. Alsdann wurde das Ende der Röhre, in welchem die Krystalle lagen, in Wasser von  $+ 15^\circ$  gesenkt, wobei keine Veränderung bemerkt wurde. Dann wurde es in Wasser von  $+ 32^\circ - 33^\circ$  gesenkt; nun trennte sich das Chlor vom Wasser, und sank als ein dunkelgelber, ölarziger Körper zu Boden. Die darüber stehende Flüssigkeit schien ein gesättigtes Chlorwasser zu sein. Wurde die Röhre noch länger in das Wasser gehalten, dessen Wärme noch etwas vermehrt, während das freie Ende abgekühlt wurde, so destillirte das Chlor über und sammelte sich in dem kalten Ende an. Das Gemenge von Chlor und Wasser kann bei  $+ 33^\circ$  umgeschüttelt werden, ohne dass sie sich wieder verbinden, und in Ruhe gelassen, sinkt das Chlor zu Boden; nimmt aber die Temperatur allmähig bis  $+ 21^\circ$  ab, so verbinden sie sich wieder und krystallisiren.

*Chlorwasser, Bleichwasser.* Chlor wird langsam vom Wasser absorbirt, welches davon mehr als zweimal sein Volumen aufnimmt. Diese Auflösung ist blassgelb und hat in hohem Grade den Geruch des Chlorgases. Um das Wasser vollkom-

men mit Chlorgas gesättigt zu bekommen, ist es nothwendig, dass das eingeleitete Gas von atmosphärischer Luft und anderen Gasen recht frei sei, aus Gründen, die später, bei Verbindung des Wassers mit Gasen im Allgemeinen, erörtert werden sollen. Diese Verbindung von Chlor mit Wasser ist indess nicht eine einfache Auflösung. Ein Theil Chlor zersetzt Wasser und giebt Chlorwasserstoffsäure mit seinem Wasserstoffe, während der Sauerstoff entweder mit einer andern Portion Chlor chlorige Säure, oder mit einer Portion Wasser Wasserstoffsperoxyd bildet. Welches von diesen beiden gebildet wird, ist schwer mit Sicherheit auszumachen. Diese Zersetzung geht indessen nicht weit, und es werden nur ganz kleine Quantitäten von diesen Körpern gebildet; aber durch ihre Entstehung erlangt die Flüssigkeit die Eigenschaft, Sauerstoffgas zu entwickeln, wenn sie von den Sonnenstrahlen getroffen wird, was so lange dauert, bis sich alles Chlor in Chlorwasserstoffsäure verwandelt hat, so dass auf jeden Antheil der Sauerstoff haltenden Verbindung, welche durch das Sonnenlicht zersetzt wird, durch die Einwirkung des Chlors ein neuer Antheil gebildet wird, so lange noch das Wasser Chlor enthält. Wird diese Flüssigkeit, statt von dem Sonnenlichte getroffen zu werden, in Berührung mit einem durch eine Pflanzenfarbe gefärbten Körper gebracht, taucht man z. B. ein Lackmuspapier hinein, so wird die Pflanzenfarbe (Lackmus) zerstört, der hineingetauchte Körper wird farblos oder, wie wir es nennen, er wird gebleicht. Diese Wirkung beruht darauf, dass die Sauerstoffverbindung, welche durch Einwirkung des Chlors auf Wasser gebildet wird, die Farbe durch Oxydirung ihrer Bestandtheile zerstört, welche nun mit dem Sauerstoff ungefärbte Verbindungen bilden. Diese Eigenschaft des Chlorwassers wurde von Berthollet entdeckt, der dann den Gebrauch davon zum Bleichen im Großen von Leinen und Baumwolle einführte. Beim Bleichen mit Chlorwasser, das wegen dieser Eigenschaft auch Bleichwasser genannt wird, hält die bleichende Wirkung so lange an, als die Flüssigkeit noch Chlor enthält; aber die Chlorwasserstoffsäure, welche dadurch in der Flüssigkeit gebildet wird, kann dem Zeuge leicht schaden, wenn sie nicht wohl ausgewaschen wird. Jetzt wendet man deshalb meist eine Auflösung von unterchlorigsaurem Kalke in Wasser an, und bei der Beschreibung dieses Salzes werde ich von

der sogenannten chemischen Bleiche ausführlicher sprechen. Eine ähnliche zerstörende Wirkung, welche das Chlor in Verbindung mit Wasser auf Farben organischen Ursprunges ausübt, äußert es auch auf riechende Ausdünstungen von kranken oder todtten Thieren und Pflanzen, so wie auf Ansteckungsstoffe, sowohl solche, welche durch die Luft mitgetheilt werden (*Miasmata*), als auch solche, welche nur durch unmittelbare Berührung anstecken (*Contagia*). Man bedient sich deshalb des Chlorwassers, um Leinen und Geräthschaften, die auf Ansteckungsstoffe verdächtig sind, zu waschen, und verbreitet Chlorgas in die Luft von Krankenzimmern, besonders während ansteckender Krankheiten. Das Chlorgas zerstört dann, mit Hilfe der Feuchtigkeit der Luft, diese schädlichen Einmengen in derselben, und es wird nun in dieser Absicht allgemein in den Krankenhäusern gebraucht. Zur Entwicklung des Gases bedient man sich eines Gemenges von 1 Theil fein gepulvertem Braunstein und 2 Theilen gestossem Kochsalz, welches man in einer Schale theelöffelweise nach und nach mit einem Gemenge von Schwefelsäure mit gleichen Theilen Wasser übergießt. Es fängt sogleich an, Chlorgas zu entwickeln, und hält damit eine Weile an. Man kann auch das in einer Schale enthaltene Braunsteinpulver von Zeit zu Zeit mit etwas Salzsäure befeuchten. Es versteht sich, dass in Zimmern, worin Kranke liegen, die Entwicklung von Chlorgas nicht so stark sein darf, dass es dem Athmen der Kranken beschwerlich fällt.

Der erste Versuch, durch eine ähnliche Räucherung stinckende animalische Effluvien zu zerstören, wurde von Guyton de Morveau 1769 gemacht, um den unerträglichen Leichengeruch in einer Kirche zu Dijon wegzuschaffen, als man im Frühjahr die Leichen hinausbrachte, welche während des Winters nicht begraben werden konnten und daher in die gemauerten Gräber der Kirche gesetzt worden waren. Guyton de Morveau wandte aber salzsaures Gas (Chlorwasserstoff) an, das zwar weniger kräftig ist, aber doch die gewünschte Wirkung that. Nachher wäre diese Anwendung beinahe in Vergessenheit gerathen, als ein englischer Arzt, Namens Smith, durch Räucherungen mit Dämpfen von Salpetersäure, von neuem die Aufmerksamkeit auf den Nutzen solcher sauren Räucherungen in Krankenhäusern bei ansteckenden

Epidemien erregte. Späterhin fand man das Chlorgas von allen am wirksamsten, und nun kann man den Gebrauch des Chlorgases in solchen Fällen zu den vollkommen erprobten Mitteln rechnen.

## VII. B r o m.

Das Brom ist 1826 von Balard entdeckt worden. Der Name ist von *βρωμος*, Gestank, abgeleitet, in Beziehung auf den starken und unangenehmen Geruch dieses Körpers. Balard fand ihn zuerst in sehr geringer Menge in der Mutterlauge, die bei den Salinen zu Montpellier nach der Krystallisation des Kochsalzes übrig bleibt. In dem Meerwasser ist er als Brommagnesium enthalten. Kurze Zeit nachher fand man ihn in bedeutender Menge im Wasser des todtten Meeres und in fast allen Salzquellen des Continents, namentlich Deutschlands; so besonders in der zu Theodorshalle bei Kreuznach, worin er in hinreichender Menge enthalten ist, um ihn vortheilhaft daraus gewinnen zu können. In 150 Pfunden Mutterlauge von dieser Saline sind ungefähr 66 Grammen Brom. Man kann annehmen, dass in seinem natürlichen Zustande das Kochsalz meistens von kleinen Mengen Bromnatrium und Brommagnesium begleitet ist. Ganz kürzlich hat es Berthier mit Silber verbunden gefunden, in dem Silbererz von S. Onofre im District Plateros in Mexico, welches hauptsächlich aus Chlorsilber besteht, mehr oder weniger gemengt mit Bromsilber.

Zur Ausziehung des Broms wendet Balard folgendes Verfahren an: Durch die bromhaltige Salzlauge, also z. B. die Mutterlauge von Salinen, wird ein Strom von Chlorgas geleitet, alsdann auf die gelb gewordene Flüssigkeit eine gewisse Menge Aether gegossen und damit stark geschüttelt. Nachdem sich in der Ruhe der Aether wieder abgeschieden hat, erscheint er schön hyacinthroth gefärbt. Das Chlor hat nämlich das Brommagnesium unter Abscheidung des Broms zersetzt, welches letztere von dem zugemischtem Aether dem Wasser entzogen wird. Um nun das Brom aus dem Aether abzuscheiden, schüttelt man ihn mit einer Auflösung von kaustischem Kali, womit sich das Brom verbindet, während der Aether farblos wird, und von neuem zu demselben Endzweck anwendbar ist. Diese Ope-

rationen wiederholt man mit mehreren neuen Antheilen von Mutterlauge, bis das Kali vollkommen gesättigt ist. Die Auflösung enthält ein Gemenge von bromsaurem Kali mit Bromkalium. Man verdampft sie zur Trockne und vermischt die Salzmasse mit gepulvertem Mangansuperoxyd, schüttet das Gemenge in eine kleine Retorte und übergießt es darin mit Schwefelsäure, die mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt ist. Die Retorte, deren Hals bis auf den Boden einer kleinen, mit kaltem Wasser gefüllten Vorlage taucht, wird nun erwärmt. Das sich abscheidende Brom verflüchtigt sich in rothen Dämpfen, die sich in dem Wasser zu schwarzbraunen, schweren Tropfen verdichten. Bei diesem Verfahren nimmt das Kali auch eine kleine Menge Chlor auf, welches zugleich mit dem Brom vom Aether aus der Mutterlauge aufgelöst wurde und sich dann, bei der Destillation der Kalisalze mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, mit dem Brom entbindet. Aber das hierbei entstehende Chlorbrom bleibt im Wasser aufgelöst, worin sich das Brom allein verdichtet. Letzteres destillirt man noch einmal über Chlorcalcium, um es von einem möglichen Wassergehalte zu befreien. Selten ist indessen diese letztere Operation nöthig; denn gewöhnlich pflegt man das Brom unter Wasser aufzubewahren, zur Vermeidung des großen Verlustes, den es, ohne diese Vorsicht, beim jedesmaligen Oeffnen der Flasche durch Verflüchtigung erleidet.

Nach Desfosses soll man die Mutterlauge von Salinen mit gelöchtem Kalk (Kalkhydrat) digeriren, bis alle Talkerde gefällt ist, weil ohne diese Vorsicht die Flüssigkeit nicht ohne einen bedeutenden Verlust an Brom, welches als Bromwasserstoffsäure entweichen würde unter Fällung von Talkerde, abgedampft werden kann. Den gebildeten Niederschlag filtrirt man ab, dampft die Flüssigkeit zu einem geringern Volumen ein, vermischt sie mit Mangansuperoxyd und ein wenig Chlorwasserstoffsäure und destillirt sie, indem man die Operation unterbricht, so wie die Flüssigkeit zu kochen anfängt, wo keine rothen Dämpfe mehr kommen und das Brom übergegangen ist.

Um aus der Flüssigkeit, unter welcher bei diesen Operationen das überdestillirte Brom liegt, und welche eine gewisse Menge Brom, mit Chlor verbunden, enthält, ersteres abzuschneiden, sättigt man sie mit Baryterdehydrat, verdampft zur Trockne und erhitzt die Salzmasse bis zum Glühen, um die gebildete,

bromsaure Baryterde zu zerstören. Indem man alsdann das gepulverte Salz mit sehr concentrirtem Alkohol behandelt, löst dieser das Brombarium auf und lässt das Chlorbarium ungelöst zurück. Das Bromür destillirt man alsdann mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

Sättigt man, nach Serullas, Brom zuerst mit Chlor und schüttelt dann die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Aether, so zieht dieser das Chlorbrom vollständig aus dem Wasser aus. Man lässt letzteres davon ab und schüttelt den Aether mit erneuerten kleinen Antheilen Wasser nacheinander. Das Chlor verwandelt sich dann allmählig allein in Salzsäure, die vom Wasser aufgelöst wird, ohne dass Brom mitfolgt. Sobald aber alles Chlor entfernt ist, fängt das Wasser auch Bromwasserstoffsäure aufzulösen an. Man entdeckt dies, wenn das mit dem Aether geschüttelte Wasser beim Vermischen mit etwas Chlorwasser gelb wird. Das Brom zieht man alsdann mittelst Kali's aus dem Aether aus. — Eine andere, vielleicht genauere Methode ist folgende: Man sättigt die Auflösung des chlorhaltigen Broms in Wasser vollständig mit Chlorgas. Sollte sich das chlorhaltige Brom in einer salzhaltigen Flüssigkeit befinden, so destillirt man es mit gehöriger Vorsicht in eine Wasser enthaltende Vorlage ab, sättigt dann das Destillat zuerst mit Chlorgas und setzt nun so viel kaustisches Kali hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Dabei bildet sich Chlorkalium, nebst chlorsaurem und bromsaurem Kali. Die Lösung wird nun mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, wodurch Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd niedergeschlagen werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser macerirt, wodurch sich in der Flüssigkeit bromsaure Baryterde bildet, ohne dass Chlorsilber zersetzt wird. Nach Abdampfung des Barytwassers, welches in Ueberschuss angewendet werden musste, erhält man krystallisirte bromsaure Baryterde, die, zur sichern Befreiung von jeder Spur von Chlorbarium, mit ein wenig Weingeist von 0,8 gewaschen werden kann, worauf man sie durch Glühen in Brombarium verwandelt, welches man durch Schwefelsäure und Braunstein zersetzt.

Das Brom ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur flüssig. In Masse hat es eine dunkel rothbraune, fast schwarze Farbe in dünnen Schichten ist es hyazinthroth. Es hat einen sehr

starken, dem des Chlors ähnlichen Geruch und einen scharfen, zusammenschrumpfenden Geschmack. Sein spezifisches Gewicht ist 2,966 und seine spezifische Wärme, nach Delarive und Marcet, 0,135. Bei einer Temperatur von  $-22^{\circ}$  bis  $-25^{\circ}$  erstarrt es zu einer harten, spröden, leicht pulverisirbaren Masse, von krystallinisch blättrigem Bruch und fast metallisch-glänzender, bleigrauer Farbe. Selbst bei  $-12^{\circ}$  bleibt es lange fest. Sein Kochpunkt ist  $+47^{\circ}$ . Sein Gas, in welches es sich dabei verwandelt, ist roth, wie das der salpetrigen Säure, und hat 5,3933 spezifisches Gewicht. Das Brom verdampft sehr leicht; ein einziger Tropfen, in einen grossen Ballon fallen gelassen, erfüllt ihn mit rothem Dampf. Seine Tension ist noch nicht bestimmt. Die Elektrizität leitet es nicht; seine wässrige Auflösung leitet sie aber gut. Der elektrische Strom der Säule zersetzt das Wasser dieser Auflösung ohne weder Bromsäure, noch Bromwasserstoffsäure zu bilden. Das Bromgas verlöscht die Flamme einer Wachskerze; im Augenblick des Verlöschens wird sie grün.

Das Brom ist nur in geringer Menge in Wasser löslich, und Wärme vermehrt nicht seine Löslichkeit. Die Auflösung hat eine orangerothe Farbe und ist auf der Oberfläche stets mit rothem Dampf bedeckt. Alkohol löst etwas mehr Brom auf, als das Wasser; noch mehr ist es in Aether löslich. Die Lösung hat eine hyazinthrothe Farbe; sie entfärbt sich allmählig und enthält alsdann Bromwasserstoffsäure.

Das Brom bleicht und entfärbt, gleich dem Chlor, gefärbte vegetabilische Substanzen. Holz, Kork, Harze, flüchtige Oele, überhaupt organische Materien, werden davon angegriffen; es wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff sich auf die organische Substanz wirft, während der Wasserstoff mit dem Brom Bromwasserstoffsäure bildet. Das Brom verbindet sich mit Stärke und färbt dieselbe gelb. Die Haut wird davon angegriffen und gelb gefärbt, welche Farbe erst wieder bei Erneuerung der Epidermis verschwindet. Innerlich genommen, bringt es tödtliche Wirkungen hervor.

Das Atom des Broms wiegt 489,153 und wird mit Br bezeichnet. Mit anderen Körpern verbindet es sich nur zu Doppelatomen. Br wiegt 978,306.

Das Brom verbindet sich mit *Sauerstoff* und bildet damit die Bromsäure, die einzige Oxydationsstufe, die bis jetzt be-

kannt ist, und wovon das Nähere bei den Sauerstoffsäuren. Die Vereinigung geht nur im Entstehungs-Augenblick vor sich.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich dasselbe ebenfalls im Entstehungs-Zustande, und bildet damit eine gasförmige, sehr starke Säure, die Bromwasserstoffsäure, deren Beschreibung bei den Wasserstoffsäuren folgt.

*Stickstoffsüberbromür*. Das Brom verbindet sich mit Stickstoff, aber nicht unmittelbar, und die Verbindung wird auch nicht auf dieselbe Weise, wie das Stickstoffsüberchlorür, aus Brom und Ammoniak erhalten. Aber sie bildet sich, nach Millon, wenn man Stickstoffsüberchlorür mit einer Lösung von Bromkalium übergießt und damit in gelinder Wärme stehen lässt. Das Chlor vereinigt sich mit dem Kalium und das sich von diesem abscheidende Brom mit dem Stickstoff. Kalium und Stickstoff tauschen sich also einander aus; dies ist, was man doppelte Zersetzung nennt.

Der Bromstickstoff ist ein schwarzbraunes, ölarziges, schweres Liquidum von stinkendem Geruch, die Augen stark reizend. Er ist sehr flüchtig und verdunstet schnell, wenn er nicht von der Flüssigkeit bedeckt ist. Seine Zusammensetzung wird durch  $\text{NBr}^3$  ausgedrückt. Er besitzt dieselbe gefahrvolle explodirende Eigenschaft, wie der Chlorstickstoff, und wird auch durch Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Ammoniak auf ähnliche Weise, wie dieser, zersetzt.

*Bromschwefel*. Eine Verbindung von Brom mit Schwefel entsteht, wenn man letztern, als Pulver, mit ersterm in Berührung bringt. Der Bromschwefel ist eine ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit von dunkelbrauner Farbe. Sein Geruch erinnert an den des Chlorschwefels. Kaltes Wasser wirkt nur wenig darauf; aber bei  $+ 10^\circ$  ist die Einwirkung stark genug, um eine kleine Explosion zu verursachen, wobei Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und Bromwasserstoffsäure entstehen. Destillirt man vom Bromschwefel ungefähr ein Drittel ab, so ist das Uebergegangene nach H. Rose eine Verbindung von 22 Theilen Schwefel und 78 Theilen Brom, was dem Schwefeläquichlorür sehr nahe proportional ist, und  $\text{S}^2\text{Br} + 2 \text{SBr}$  ausmacht. Aber was hernach übergeht, ist ein Gemenge von diesem mit Schwefelbromür, dessen relative Menge sich in dem Grade vermehrt, als die Destillation länger fortgesetzt wird, während sich der Rückstand in der Re-



torfe in eine zähe Masse verwandelt, welche jedoch noch Brom enthält.

**Bromphosphor.** Mit Phosphor verbindet sich das Brom unter Wärme- und Licht-Entwicklung. Es giebt zwei solcher Verbindungen:

1) *Das Phosphorsuperbromid*; es entsteht, wenn das Brom im Ueberschuss zugegen ist. Es ist fest, gelb und schmelzbar zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erstarren in Rhomboëdern krystallisirt. Stärker erhitzt, kocht es und sublimirt sich in verworrenen Nadeln. An der Luft raucht es. In Wasser löst es sich mit Wärme-Entwicklung auf, unter Bildung von Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure. Es besteht aus 5 Volumen Brom und 1 Volumen Phosphor =  $PBr_5$ .

2) *Phosphorsuperbromür* entsteht, wenn man das vorhergehende mit 0,3 seines Gewichtes Phosphor destillirt. Es bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die selbst bei  $-15^\circ$  nicht erstarrt. Es ist sehr flüchtig und an der Luft rauchend. Von Wasser wird es unter Wärme-Entwicklung in phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure verwandelt. Es besteht also aus 3 Volumen Brom und 1 Volumen Phosphor =  $PBr_3$ . Es kann übrigens noch mehr Phosphor auflösen, ohne seinen flüssigen Zustand zu verlieren.

**Chlorbrom.** Chlor und Brom vereinigen sich leicht mit einander; das Chlor wird dabei aus seinem gasförmigen Zustand condensirt. Das Chlorbrom ist eine röthlich gelbe Flüssigkeit, heller als das Brom für sich, von lebhaftem, durchdringendem, die Augen zum Thränen reizendem Geruch und von höchst unangenehmem Geschmack. Es ist sehr flüchtig; sein Gas ist dunkel, wie das Chloroxyd, und nicht röthlich. In Wasser ist das Chlorbrom leicht löslich; die Auflösung ist dunkelgelb, besitzt den Geruch und Geschmack des Chlorbroms und entfärbt sehr schnell das Lackmuspapier. Mit Salzbasen vereinigt es sich und bildet dabei ein bromsaures Salz, ein Bromür und ein Chlorür von der Base.

**Brom und Wasser.** Wie das Chlor, verbindet sich auch das Brom mit Wasser zu einem krystallisirenden Körper. Nach Löwig bildet sich die Verbindung, wenn Brom mit wenig Wasser einer Temperatur von  $0^\circ$  ausgesetzt wird. Die Krystalle haben eine schöne rothe Farbe und sind reguläre Octäeder. Unter  $+15^\circ$  erhalten sie sich unverändert; darüber

zersetzen sie sich in Brom und Wasser. Löwig fand sie zusammengesetzt aus 28 Theilen Brom und 72 Theilen Wasser.

Das Brom hat so große Analogie mit dem Chlor, dass fast Alles, was man von letzterm weiß, auch auf ersteres angewendet werden kann. Seine Vereinigungskraft ist indessen viel schwächer, als die des Chlors, von dem es aus fast allen seinen Verbindungen ausgetrieben wird. Von der andern Seite aber ist in dieser Hinsicht das Brom bei weitem stärker, als das Jod, welches den Gegenstand des folgenden Capitels ausmacht.

Das Brom hat in der Photographie Anwendung gefunden, wie ich beim Jodsilber unter den Salzen anführen werde. Seine Verbindungen mit Metallen haben sich, auch in sehr geringen Dosen, als sehr kräftig wirkende Heilmittel ausgewiesen.

### VIII. J o d.

Das Jod wurde im Jahre 1811 von Courtois, einem Sodafabrikanten in Paris, entdeckt. Er fand es in der Mutterlauge von der Sodabereitung aus der Art roher Soda, welche durch Einäscherung verschiedener Tangarten erhalten wird und im Handel unter dem Namen Kelp oder Varec bekannt ist. Seine chemische Natur wurde zuerst von Humphry Davy und dann viel vollständiger von Gay-Lussac erforscht. Lange hatte man diesen Körper nur in der organischen Natur, nämlich als Bestandtheil verschiedener Seepflanzen, gefunden, besonders in mehreren Species von Fucus und Ulva, so wie in dem Badeschwamme (*Spongia officin.*), in welchem er, wenigstens zum Theil, als Jodnatrium enthalten ist, und in dessen Asche man ihn blofs mit Natrium vereinigt findet\*). Es war natürlich zu vermuthen, es zögen diese Pflanzen diese Materie aus dem Seewasser aus; man hat es auch nach einigen misslungenen Suchen nicht nur im Meerwasser gefunden, sondern auch im Kochsalze, aber beinahe überall, wo es vor-

\*) In dem weniger salzigen Wasser der Ostsee ist der Gehalt an Jod in der Asche dieser Pflanzen weit geringer, so dass man dessen Vorhandensein lange bezweifelt hat. Ich habe indess Gelegenheit gehabt, mich von dessen Gegenwart zu überzeugen bei Untersuchung der Asche von Tangarten von den Gestaden von Blekiuge.

kommt, nur in sehr geringer Menge. Im Mineralreich hat man es, mit Silber verbunden, bei Albarradon, unweit Zacatecas in Mexico, gefunden.

Das Jod wird auf folgende Weise dargestellt: Nachdem man die löslichen Theile im Kelp ausgelaugt hat, verdunstet man die Flüssigkeit zur Krystallisation und erhält, in aufeinander folgenden Abdampfungen und Krystallisationen, zuerst fremde Salze und dann kohlen-saures Natron; es bleibt zuletzt eine Mutterlauge übrig, welche keine Krystalle mehr liefert. Diese enthält nun Jodnatrium, verunreinigt durch Chlornatrium, Schwefelnatrium, kohlen-saures Natron, so wie schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Kali. Man vermischt diese Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss und bringt das Gemisch in einem Destillationsapparat zum Kochen. Aus jenen Salzen wird hierbei Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure entwickelt; letztere aber zersetzt sich im Augenblick ihrer Entstehung mit Schwefelsäure auf die Weise, dass sich Wasser und schweflige Säure bilden und das Jod frei wird, welches als ein schön violettes Gas den Apparat anfüllt und sich in dem kältern Halse der angelegten Vorlage zu stahlgrauen, metallischglänzenden Krystallblättchen verdichtet. Wenn die Entwicklung von Joddampf aus der siedenden Flüssigkeit aufgehört hat, nimmt man das Jod aus dem Apparat heraus, spült es einige Male mit kaltem Wasser ab, presst es stark zwischen Löschpapier aus und sublimirt es hierauf noch einmal in einem kleinern verschlossenen Gefäße. — Bei der Gewinnung des Jods hat man auch vorgeschlagen, die mit Schwefelsäure vermischte Soda-Mutterlauge, bevor man sie der Destillation unterwirft, vorher in einem offenen Gefäße eine Zeit lang zu kochen, bis der größte Theil der Chlorwasserstoffsäure entwichen ist, und sie alsdann mit einem Zusatz von gepulvertem Mangansuperoxyd (Braunstein) zu destilliren. Die Abscheidung des Jods wird durch die Gegenwart des Superoxyds allerdings erleichtert, indem der Sauerstoff des letztern das Natrium des Jodnatriums zu Natron oxydirt und so das Jod frei macht. Allein auf diese Weise erleidet man jedenfalls einen Verlust an Jod; einmal durch das vorhergehende Kochen der mit Säure versetzten Lauge in einem offenen Gefäße, wobei sich schon viel Jod verflüchtigen kann, und zweitens durch die Entste-

hung von Chlor aus noch unzersetzt gebliebenen Chlorüren der Lauge. Das Chlor verwandelt nämlich eine gewisse Menge Jod in Chlorjod, welches im Wasser aufgelöst bleibt und verloren geht.

Whytelaw bereitet das Jod fabrikmäßig auf folgende Weise: Man wendet dazu Kelp an, der auf der Westküste von Irland durch Verbrennen von *Fucus palmatus* erhalten wird. Der Kelp wird, um eine gesättigte Lösung davon zu erhalten, mit kochendem Wasser übergossen. Die geklärte Lösung lässt man erkalten, wobei sich viel Chlorkalium absetzt. Hierauf wird sie verdunstet und das Kochsalz und kohlensaure Natron, welche sich während des Kochens ausscheiden, werden auf die gewöhnliche Weise weggenommen und über dem Kessel abtropfen gelassen. Die gebildete Mutterlauge wird in einen offenen Kessel von Blei gegossen und, nachdem sie erkaltet ist, vorsichtig mit kleinen Portionen, ungefähr einem Achtel ihres Volumens, Schwefelsäure vermischt und 24 Stunden stehen gelassen. Bei dieser Zumischung entweichen Kohlensäuregas und Wasserstoffsulfid, und am Ende nimmt das Gemisch einen Geruch nach schwefliger Säure an, welcher später verschwindet, worauf dann schwefelsaures Natron auskristallisiert. Die klare saure Flüssigkeit wird dann in einen Destillir-Apparat von Blei gegossen, dessen Ableitungsrohr mit einer Reihe sogenannter Vorstöße versehen ist, ungefähr von der Art, wie sie beim Scheidewasserbrennen gebraucht werden, und der Kessel in einem Sandbade bis auf  $+ 65^{\circ}$  erhitzt; dann wird Braunstein zugesetzt, das Ableitungsrohr in den ersten Vorstoß eingekittet, und die Temperatur bis auf  $+ 100^{\circ}$  erhöht, mit der Vorsicht, dass sie nicht höher steigt. Bei dieser Temperatur geht allein das Jod mit Wasserdämpfen fort und sammelt sich in den vorgelegten Gläsern. Steigt etwa die Temperatur auf  $+ 118^{\circ}$  bis  $119^{\circ}$ , so bildet sich Chlorjod, was dagegen bei  $+ 100^{\circ}$  nicht stattfindet. Bei dieser Behandlung erfordert die Entwicklung des Jods nur ein Sechstel oder ein Achtel so viel Schwefelsäure, wie nach den gewöhnlichen Vorschriften. Diese Fabrik soll gegen 1500 Unzen Jod in der Woche bereiten. Die in dem Destilliergefäße zurückbleibende Flüssigkeit wird weggegossen. Lässt man sie sich klären und das Klare erkalten, so setzt sich daraus Jodblei und ein kristallisiertes Doppelsalz von Jodblei und Jodnatrium ab.

Barruel hat vorgeschlagen, die Mutterlauge des Kelps zur Entfernung des darin enthaltenen Schwefels bis zur Trockne zu verdunsten, gegen das Ende in dieselbe  $\frac{1}{10}$  vom Gewicht des darin vorhandenen Salzes (dessen Quantität durch eine besondere Einkochungsprobe mit einer kleinen Menge ausgemittelt wird) an feingeriebenem Braunstein einzurühren, und hierauf die trockne Masse gelinde zu glühen. Der Schwefel verwandelt sich dabei in Schwefelsäure. Dann wird das Salz in Wasser aufgelöst, die Lösung durch Filtration von dem Braunsteinpulver befreit, durch Verdunstung concentrirt, so dass die Lösung 1,33 specifisches Gewicht bekommt, und das Jod durch Chlorgas ausgefällt mit der Vorsicht, dass nicht mehr Chlor hinzukommt, als erforderlich ist, weil sonst das Jod wieder aufgelöst werden würde. Aus der auf diese Weise von Jod befreiten Mutterlauge kann hernach Brom abgeschieden werden, wenn sie davon so viel enthält, dass es sich der Mühe lohnt.

Auch kann man aus der Mutterlauge Jod auf weniger umständliche Art erhalten, wenn man sie mit Salpetersäure vermischt, wodurch das Jod in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers niederfällt; man verliert aber dabei viel durch seine Löslichkeit in der Flüssigkeit und durch das Verdampfen beim Trocknen.

Serullas hat zur Fällung des Jods, aus der Mutterlauge von Soda, das schwefelsaure Kupferoxyd anzuwenden empfohlen. Da es aber von diesem Salz nicht vollständig niedergeschlagen wird, so soll man zugleich Eisenfeilspähne zusetzen, welche die vollständige Fällung bewirken, indem man nachher das gefällte Jodkupfer durch Schlämmen von den Feilspähnen trennt. Diese Operation wird auf die Weise sehr vereinfacht, dass man 1 Theil schwefelsaures Kupferoxyd und  $2\frac{1}{4}$  Theile schwefelsaures Eisenoxydul zusammen in Wasser löst, und von dieser Lösung so viel in die Mutterlauge gießt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Der fast ganz weisse Niederschlag besteht aus Jodkupfer; mit diesem zugleich sind hierbei schwefelsaures Natron und schwefelsaures Eisenoxyd entstanden, die aufgelöst bleiben. Die vollständige Fällung des Jods beruht hierbei auf der Umwandlung des schwefelsauren Eisenoxyduls in schwefelsaures Eisenoxyd; ohne diesen Umstand würde das Jod nur unvollständig ausgefällt werden, weil das Kupfer des

zersetzten schwefelsauren Kupferoxyds sich nur mit halb so viel Jod, als seine Schwefelsäure und sein Sauerstoff vom Jodnatrium abscheiden, verbinden kann.

Duflos hat diese Fällungsmethode auf die Weise verbessert, dass er schweflige Säure zur Reduction des Kupferoxyds anwendet. Man vermischt die Mutterlauge mit der Quantität von schwefligsaurem Natron, welche, nach einer vorhergegangenen Probe im Kleinen, erforderlich ist, und fällt das Kupferjodür mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd aus, die man vorher mit Schwefelsäure vermischt hat; hierbei wird die schweflige Säure an allen Punkten, die von dem Kupfersalz berührt werden, in Freiheit gesetzt und auf Kosten des Kupferoxyds zu Schwefelsäure oxydirt, die sich dann mit dem Natron verbindet, während das Jod mit dem Kupfer zusammentritt.

Das Jodkupfer wird alsdann sorgfältig getrocknet, mit seinem gleichen Gewicht trocknen Mangansuperoxyds gemengt, und bei starkem Feuer aus einer Retorte destillirt. Anfangs geht ein wenig Wasser über, später folgt das Jod, welches man in einer trocknen Vorlage aufsammelt. Die Ursache der Entwicklung des Jods beruht darauf, dass sich das Kupfer auf Kosten des Mangansuperoxyds oxydirt, so dass also ein Gemenge der beiden Oxyde in der Retorte zurückbleibt. Diese Gewinnungs-Methode des Jods verdient besonders in dem Falle den Vorzug, wenn eine Mutterlauge nur sehr wenig davon enthält.

Das Jod hat eine ausgezeichnete Neigung, Krystallgestalt anzunehmen, und kann sowohl auf trockenem als nassem Wege in Krystallen erhalten werden. Am besten und grössten werden sie erhalten, wenn man Jod in flüssiger Jodwasserstoffsäure auflöst und diese Lösung in einer unvollständig verschlossener Flasche stehen lässt. Dann oxydirt sich der Wasserstoff auf Kosten der nur sparsam sich wechselnden Luft zu Wasser und das sich davon abscheidende Jod schieft allmählig in Krystallen an, die beständig an Grösse zunehmen. Seine Krystalle scheinen längliche Oktaëder mit rhombischer Basis zu sein. Es werden dabei gewöhnlich die stumpfen Winkel des Rhomboëders durch eine neue Fläche abgestumpft, welche so breit wird, dass die Krystalle platten, geschobenen, vierseitigen Tafeln gleichen. Sie haben dieselbe dunkelgraue Farbe und denselben

ben Glanz wie Mangansuperoxyd. So wie das Jod gewöhnlich im Handel vorkommt, stellt es kleine Krystalschuppen dar, an denen man keine regelmäßige Gestalt bemerken kann. Sein specifisches Gewicht ist 4,947; seine specifische Wärme, nach Dulong und Petit, 0,089, aber nach Regnault nur 0,05412. In feuchtem Zustande verdampft es ganz bedeutend an der Luft und verbreitet dabei einen dem des Chlors sehr ähnlichen Geruch, welcher aber doch so viel Eigenthümliches hat, dass man beide auch an dem Geruche unterscheiden kann. Auf die Zunge gelegt, erregt das Jod einen scharfen, dem Geruche analogen Geschmack, welcher lange anhält. In trockenem Zustande ist das Jod viel weniger flüchtig. Es schmilzt bei  $+ 107^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten zu einer im Bruche blättrigen, fettglänzenden Masse, welche sich leicht pulvern lässt. Bei  $+ 175^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  kocht es, indem es sich in Gas verwandelt, welches durch seine schöne, tief violette Farbe ausgezeichnet ist, die auch Gay-Lussac bestimmte, diesem Körper den Namen Jod (von *ιώδης*, veilchenfarben) beizulegen. Das Jodgas ist von allen bekannten Gasen das schwerste. Sein specifisches Gewicht ist nach Dumas 8,716, und zufolge der Rechnung nach seinem Atomgewicht 8,7011. An kalte Körper setzt es sich in Krystallen ab.

Das Jod löst sich in geringer Menge in reinem Wasser auf, welches davon einen schwachen Geruch und eine röthlich gelbe Farbe annimmt, aber keinen Geschmack. Es enthält kaum  $\frac{1}{7000}$  seines Gewichtes davon. Wird das Wasser mit sogenannter Blutlaugenkohle geschüttelt, so nimmt diese das Jod aus der Lösung auf, aber es ist unsicher, ob dies in Folge einer Verbindung mit der Kohle selbst, oder ob es durch einen Rückhalt an Alkali in derselben geschieht. Das Jodwasser hat ein geringes Vermögen, Pflanzenfarben zu bleichen. Ein in dasselbe eingetauchtes gefärbtes Papier wird zwar nicht gebleicht, aber vermischt man es mit einer kleinen Quantität von einer aufgelösten Pflanzenfarbe, und schüttelt es damit wohl um, so wird die Flüssigkeit nach einer Weile farblos, wenn nicht eine zu große Menge von dem Farbstoff zugesetzt worden war. Enthält dagegen das Wasser ein Salz, namentlich Salmiak oder salpetersaures Ammoniak, so löst es bedeutend mehr Jod auf; aber nach Gay-Lussac's Versuchen scheint dies nicht auf einer Zersetzung der Salze zu beruhen. Das

Jodwasser entwickelt weder Sauerstoff im Sonnenlichte, noch bleicht es Pflanzenfarben; aber es verliert, in's Sonnenlicht gestellt, seine Farbe und enthält dann Jodwasserstoff und Jodsäure. Das Jod verhält sich im Uebrigen meist wie Chlor, hat aber viel schwächere Affinitäten wie dieses. Sein Atom wiegt 789,750 und wird mit I bezeichnet. Wie Chlor und Brom, verbindet es sich mit anderen Körpern nur nach Doppelatomen. I wiegt 1579,499.

Mit *Sauerstoff* verbindet sich das Jod in drei Verhältnissen und bildet ein Jodoxyd und zwei Säuren, welche bei den Sauerstoffsäuren beschrieben werden sollen.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich das Jod zu einer gasförmigen Säure, der Jodwasserstoffsäure, welche aus gleichen Maftheilen Wasserstoffgas und Jodgas besteht, und deren Beschreibung unter den Wasserstoffsäuren folgt.

*Jodstickstoff.* Das Jod kann sich mit Stickstoff vereinigen; diese Verbindung wird auf folgende Weise dargestellt: Man übergießt Jod mit kaustischem Ammoniak und lässt sie  $\frac{1}{4}$  Stunde mit einander in Berührung. Das Ammoniak wird dann vom Jod auf gleiche Weise wie vom Chlor zersetzt. Ein Theil Jod verbindet sich mit Wasserstoff zu Jodwasserstoffsäure, welche sich mit Ammoniak sättigt und Jodammonium giebt; ein anderer Theil Jod verbindet sich mit dem Stickstoffe in dem Ausscheidungs-Augenblicke, und bildet ein in Wasser unlösliches, schwarzes Pulver, welches man auf ein Filtrum nimmt und auswäscht.

Zur Darstellung dieses Körpers hat man außerdem noch mehrere Methoden. Nach Mitscherlich löst man Jod in Königswasser auf und schlägt die Auflösung mit überschüssigem Ammoniak nieder, wodurch man die ganze Menge des Jods in Jodstickstoff verwandelt erhält. Da dieser Körper fast noch explodirender als Chlorstickstoff ist, so thut man wohl, hierbei nur wenig Jod auf einmal, z. B. nur einen Gran, anzuwenden, und alsdann das Filtrum, auf dem der Jodstickstoff aufgesammelt ist, noch nass in mehrere Stücke zu zerreißen, bevor man ihn trocknet, wodurch eine Explosion der ganzen Masse auf einmal vermieden wird.

Nach Serullas löst man Jod bis zur völligen Sättigung in Alkohol auf, filtrirt nöthigen Falls, fügt einen großen Ueberschuss von Ammoniak und alsdann so lange Wasser



hinzu, als noch Jodstickstoff niederfällt. Nach Serullas ist er, auf diese Weise bereitet, weniger gefährlich zu handhaben und explodirt nicht unter Wasser, selbst nicht beim Umrühren mit einem Glasstab. Wird dagegen die Auflösung des Jods in Alkohol zuerst mit Wasser gefällt und alsdann Ammoniak zugesetzt, so ist er eben so explosiv, wie ohne vorhergegangene Behandlung mit Alkohol. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist nicht bekannt.

Der Jodstickstoff zeichnet sich durch dieselbe explosive Eigenschaft, wie der Chlorstickstoff, aus; ist aber noch gefährlicher, weil er nicht allein in trockenem Zustande durch die leiseste Berührung, ja öfters sogar von selbst explodirt, sondern weil seine Explosion auch selbst unter der Flüssigkeit durch stärkere Berührung erfolgt. Im Dunkeln ist dabei ein schwaches Licht zu bemerken. Sammelt man die Producte der Detonation auf, so findet man, dass sie aus Jod und Stickgas bestehen, und sich in Gasform zu einander verhalten wie 3 : 1, oder vollkommen analog mit der Zusammensetzung des Chlorstickstoffs. Setzt man nassen Jodstickstoff der Einwirkung der Luft aus, so wird er nach und nach zersetzt, es entweicht Stickgas, und das Wasser enthält ein Gemenge von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure. Ebenso wird er von kochendem Wasser zersetzt, so wie von Auflösungen von Kali und Natron, ja sogar von neutralem Jodammonium. Von Schwefelwasserstoffgas wird er, unter Abscheidung von Schwefel, in Jodwasserstoffsäure und Ammoniak zersetzt.

*Jodschwefel.* Das Jod verbindet sich mit Schwefel, wenn beide mit einander vermengt und gelinde erhitzt werden. Nach dem Erkalten ist die Verbindung eine stahlgraue, glänzende, krystallinische Masse. Die Verbindung wird nach Henry d. ä. am besten krystallinisch, wenn man 4 Theile Jod auf 1 Theil Schwefel nimmt. Bei einer etwas höhern Temperatur, als die ist, wobei sie gebildet wird, trennen sich die Bestandtheile wieder, Jod entweicht als Gas, und Schwefel bleibt zurück. H. Rose erhielt jedoch Krystalle davon durch Sublimation, welche in einem Falle aus  $\text{SI}$ , und in einem andern aus  $\text{S}^2\text{I} + 2\text{SI}$ , d. h. aus Schwefeljodid und aus Schwefelsesquijodür zusammengesetzt waren; aber er lässt es unentschieden, ob sie nur Zufälligkeiten oder ob sie wahre Verbindungen in bestimmten Proportionen gewesen sind, welches letztere jedoch sehr wahrscheinlich ist.

Mit *Phosphor* verbindet sich das Jod in mehreren Verhältnissen. Die Vereinigung geht stets unter Wärme-Entwicklung vor sich, ohne dass sich jedoch die Masse entzündet, wenn der Zutritt der Luft abgehalten ist.

1 Theil Phosphor mit 6 bis 8 Th. Jod giebt eine pomeranzengelbe Verbindung, welche bei  $+ 100^{\circ}$  schmilzt und sich unverändert sublimirt. In Wasser löst sie sich auf, indem sie sich damit zersetzt, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure, und Abscheidung von Phosphor. Hat man weniger als 6 Th. Jod auf 1 Th. Phosphor genommen, so ist der abgeschiedene Phosphor roth und entweder Phosphoroxyd, oder in derselben Modification, welche er durch das Sonnenlicht erlangt.

1 Th. Phosphor verbindet sich mit 12 Th. Jod zu einer dunkelgrauen, krystallinischen Masse, welche bei  $+ 29^{\circ}$  schmilzt. Von Wasser wird sie mit Leichtigkeit zersetzt und bildet Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure, sie ist also  $PP^3$ .

1 Th. Phosphor mit 20 Th. Jod giebt eine schwarze Masse, welche bei  $+ 46^{\circ}$  schmilzt, und sich beim Auflösen in Wasser in Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure verwandelt. Ihre Zusammensetzung wird demnach durch  $PP^5$  ausgedrückt. Hat man noch mehr Jod genommen, so wird die Auflösung braun von Jod, welches von der Jodwasserstoffsäure aufgenommen wird.

*Chlorjod.* Leitet man einen Strom von Chlorgas in ein Gefäß, worin sich Jod befindet, so wird das Gas sogleich absorbirt. Die entstehende Verbindung ist gelb und fest, wenn sie mit Chlor gesättigt ist, aber braun und flüssig, wenn sie überschüssiges Jod enthält. Auf einer bestimmten Verbindungsstufe wird sie erhalten, wenn man 1 Th. Jod mit 4 oder mehr Th. chloresauren Kali's vermischt und destillirt. In der Retorte entsteht ein Gemenge von jodsaurem und überchlorsaurem Kali, unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Bildung von Chlorjod, welches letztere sich in der Vorlage condensirt. Dieses Chlorjod ist eine gelbe oder röthliche, ölige Flüssigkeit von eigenem, stechendem Geruch, und schwach saurem, aber stark zusammenziehendem und beißendem Geschmack. Von Wasser und von Alkohol wird es mit gelber Farbe gelöst. Aus der Luft zieht es, unter Vergrößerung seines Umfangs,

Feuchtigkeit an. Von Aether wird es aus der Wasser-Auflösung unverändert ausgezogen. Nach der freiwilligen Verdunstung des Aethers bleibt es wieder zurück, was zu beweisen scheint, dass es vom Wasser ohne Zersetzung aufgelöst wird. Bei Verdunstung seiner Auflösung in Wasser entweicht Chlor und die Flüssigkeit färbt sich von überschüssigem Jod braun. Es kann noch mehr Jod auflösen, welches sich aber durch Destillation wieder abscheiden lässt. Dieses flüssige Chlorjod gibt, nach Mitscherlich, wenn es mit kaustischem Ammoniak behandelt wird, chlorwasserstoffsäures Ammoniak und Jodstickstoff, ohne Entwicklung von gasförmigem Stickstoff, woraus hervorgeht, dass es aus 1 Aeq. Jod und 1 Aeq. Chlor besteht, = ICl. oder in 100 Theilen aus 21,89 Chlor und 78,11 Jod. Dieser Umstand erklärt, warum es vom Wasser nicht zersetzt wird, sondern durch Aether daraus wieder unverändert abgeschieden werden kann. Es kann nämlich vom Wasser nicht auf die Weise zersetzt werden, dass der eine Bestandtheil mit dem Sauerstoff eine Verbindung einging, der aus einer Quantität Wasser abgeschieden würde, deren Wasserstoff zur Sättigung des andern Bestandtheils gerade hinreichend wäre.

Wird Jod vollständig mit Chlor gesättigt, so entsteht eine starre, gelbe Verbindung. In der Wärme schmilzt sie, lässt sich aber nicht, ohne Chlor zu verlieren, verflüchtigen, nimmt aber beim Erkalten den verlorenen Antheil wieder auf. Sie raucht an der Luft, riecht stark nach Chlor und Jod, wird an der Luft feucht und zerfließt, und löst sich in Wasser ohne Farbe auf, indem sie sich dabei in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure verwandelt. Wird sie in trockenem Zustande mit wasserfreiem Alkohol oder Aether behandelt, so ziehen diese Chlorwasserstoffsäure und Chlorjod aus, unter Zurücklassung von weißer, pulverförmiger Jodsäure. Wird die etwas concentrirte wässrige Lösung dieses Chlorjods mit einer gewissen Menge Schwefelsäure vermischt, so wird es wieder unverändert aus dem Wasser abgeschieden. Beim Erwärmen löst es sich wieder auf, beim Erkalten schlägt es sich wieder nieder. Ganz dasselbe findet statt, wenn man Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure zusammen in wenigem Wasser auflöst und Schwefelsäure zusetzt, wobei sich, zufolge der Gegenwart der Schwefelsäure, Chlorjod bildet und ausscheidet. Nach Serullas soll

diese Verbindung aus 1 Aeq. Jod und 5 Aeq. Chlor bestehen, woraus folgen würde, dass sie von Wasser gerade in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure zersetzt werden müsse. Allein Liebig hat gezeigt, dass sie ein geringeres Verhältniss von Chlor enthält. Denn wird ein starres Chlorjod, welches kein Chlorgas mehr zu absorbiren vermag, in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit kohlenurem Natron vermischt, so schlägt sich, nach Zumischung einer gewissen Menge Alkali's, eine Menge Jod nieder. Zuletzt hat Soubeiran gezeigt, dass die Verbindung  $\text{ICl}^3$  ist, und dass sich das Jod weder auf trockenem noch auf nassem Wege in einem gröfsern Verhältnisse mit Chlor verbinden kann.

*Bromjod.* Mit dem Brom verbindet sich das Jod in zwei Verhältnissen. Das *Jodbromür* entsteht, wenn Brom mit einem Ueberschusse von Jod zusammengebracht wird. Es ist ein fester Körper, der beim Erhitzen braunrothe Dämpfe giebt, die sich zu ähnlich gefärbten, farnkrautähnlichen Blättern condensiren. Das *Jodbromid* wird auf dieselbe Art erhalten, mit dem Unterschiede, dass man einen Ueberschuss von Brom anwendet. Die Verbindung ist flüssig und von sehr dunkler Farbe.

Beide Verbindungen sind in Wasser löslich. Die Lösung entfärbt das Lackmuspapier, ohne es zuvor zu röthen. Dem elektrischen Strom der Säule ausgesetzt, sammelt sich am positiven Pole Brom, und am negativen Pole Jod an, ohne dass sich von diesen Körpern weder eine Sauerstoff-, noch eine Wasserstoff-Säure bildet.

*Jod und organische Stoffe.* Das Jod hat grofse Verwandtschaft zu verschiedenen organischen Materien, mit welchen es sich verbindet, ohne sie zu zersetzen, z. B. Zucker, Gummi, Stärke, flüchtige Oele und vor allen Terpenthinöl, u. a., wie bei Beschreibung dieser organischen Materien angeführt werden soll. Das Jod färbt die Haut braun, was indess bald wieder verschwindet. Auch Papier, Leinen und Holz färbt es braun, aber dann ist die Färbung beständig, und jene Stoffe werden davon spröde. Von Alkohol und Aether wird das Jod aufgelöst. Wird Alkohol in der Wärme mit Jod gesättigt, so schiefst der Ueberschuss des aufgelösten Jods beim Erkalten in farnkrautähnlichen Krystallen an. Uebrigens wirkt das Jod auf die Zusammensetzung des Alkohols ein, woraus neue

Verbindungen hervorgehen, die bei der Abhandlung des Alkohols beschrieben werden sollen.

Unter diesen Verbindungen mit organischen Materien ist eine so charakteristisch, dass wir uns derselben zur Entdeckung des Jods bedienen, wenn dasselbe in so kleinen Mengen vorhanden ist, dass es auf andere Weise nicht bemerkt werden kann; dies ist nämlich die Verbindung des Jods mit Stärke. Vermischt man Stärke mit einer Flüssigkeit, welche freies Jod enthält, so verbindet sich die Stärke damit und wird davon röthlich, braunroth oder selbst schwarz gefärbt, je nach der verschiedenen Menge aufgenommenen Jods. Wird diese Verbindung in Alkali aufgelöst und durch eine Säure gefällt, so wird sie blau. Man hat drei Arten, um sich der Stärke als Reagens zu bedienen: a) die Stärke wird der Flüssigkeit beigegeben, welche, um das Jod aus jeder Verbindung frei zu machen, mit Salpetersäure sauer gemacht wird, worauf man das Gemenge wohl verschlossen stehen lässt. Nach und nach färbt sich hierbei die Stärke. Stromeyer, welcher zuerst die Anwendung der Stärke als Reagens auf Jod kennen lehrte, gibt an, dass auf diese Art  $\frac{1}{4,50000}$  aufgelösten Jods vom Gewichte der Flüssigkeit entdeckt werden könne. b) Die Flüssigkeit wird mit Salpetersäure in einer Flasche vermischt, in welcher man über die Oberfläche der Flüssigkeit ein feuchtes, mit etwas Stärke bestreutes Papier aufhängt, worauf die Flasche verkorkt und einige Stunden lang stehen gelassen wird. Enthält die Flüssigkeit Jod, so wird die Stärke davon gefärbt. Baup, welcher zuerst diese Probe angab, hat gefunden, dass ein Milliontheil vom Gewichte der Flüssigkeit an Jod auf diese Weise sichtbar gemacht werden kann. Diese letztere Probe hat außerdem den Vortheil, dass dabei die Stärke nur von Jod gefärbt werden kann, während dies, wenn sie in die Flüssigkeit hineingelegt wird, auch durch andere Materien verursacht werden könnte, welche die Säure ausfällt, z. B. bei Prüfung der Mutterlauge verschiedener Sodaarten wird durch Salpetersäure nach einer Weile Berlinerblau gefällt, welches, mit der Stärke vermischt, leicht irre führen kann. c) Da das Chlor, wo es mit Jod zusammen vorkommt, leicht Chlorjod bildet, welches nicht auf Stärke reagirt, so löst man in solchen Fällen, nach Balard, in der zu prüfenden und mit etwas Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit durch Kochen etwas

Stärke auf, gießt sie in eine Flasche und lässt nach dem Erkalten eine Schicht Chlorwasser darauf fließen, mit der Vorsicht, dass sich beide Flüssigkeiten nicht mit einander vermischen. Ist Jod vorhanden, so wird sich auf der Berührungsfäche der beiden Flüssigkeiten nach einiger Zeit eine blaue Färbung zeigen. d) Die auf einen Jodgehalt zu prüfende Flüssigkeit wird der Entladung einer elektrischen Säule zwischen Platindrähten ausgesetzt. An dem Ende des positiven Leiters befestigt man eine dünne Schicht von Stärkekleister. Wenn die Jodverbindung durch die Elektricitäten zersetzt wird, so setzt sich das Jod auf dem + Draht ab und färbt hier die Stärke. Da das Jod an keiner andern Stelle in der Flüssigkeit frei wird, so lässt sich auf diese Weise eine noch geringere Spur von Jod entdecken, als auf irgend eine der vorhergehenden.

Das Jod ist in neuerer Zeit als ein sehr heroisches Heilmittel erkannt worden. Orfila fand, dass es, in größeren Dosen innerlich genommen, giftige Wirkungen hervorbringt. Coindet entdeckte, dass es eine specifische Wirkung gegen den Kropf hat, und dass es im Allgemeinen, innerlich und äußerlich angewandt, Resorption und Umfangs-Verminderung im Drüsensysteme veranlasst. Außerdem hat das Jod auch eine technische Anwendung erhalten, nämlich zu photographischen Zeichnungen, wie ich beim Jodsilber näher anführen werde.

## IX. F l u o r.

Mit diesem Namen bezeichnen wir einen Körper, den man bis jetzt noch nicht isolirt darstellen konnte, und der in der Flusssäure der älteren Chemiker mit Wasserstoff verbunden enthalten ist. Das Fluor findet sich im Mineralreich ziemlich häufig, hauptsächlich verbunden mit Calcium. Diese Verbindung ist bekannt unter dem Namen Flusspath. Seltener findet es sich in Verbindung mit Eisen, Cerium, Yttrium, Aluminium, Magnesium und Natrium. Sehr viele Mineralien enthalten geringe Mengen davon, so z. B. der Glimmer, die Hornblende, der Scapolith, fast alle natürlichen phosphorsauren Salze u. s. w.

Man findet selbst Spuren davon im Schmelz der Zähne und den Knochen der Thiere.

Unter allen Körpern hat das Fluor das stärkste Vereinigungsstreben. Mit keinem der uns zu Gebote stehenden Mittel gelang es bis jetzt, dasselbe isolirt darzustellen. Es vereinigt sich mit den feuerbeständigsten Körpern, wie Kieselerde und Glas, indem es den darin enthaltenen Sauerstoff abscheidet und sich mit ihren Radicalen verbindet. Es verbindet sich bei allen Temperaturen mit Platin, Gold und Silber, so dass, wenn es auch glücken sollte, dasselbe zu isoliren, doch kein Gefäß zu seiner Aufsammlung geeignet wäre, weil es sich sogleich mit der Substanz des Gefäßes verbinden würde. Ampère, der erste, welcher die Flusssäure als eine Wasserstoffsäure betrachtete, schlug daher für das Radical dieser Säure den Namen Phthore, von  $\varphi\theta\omicron\rho\acute{\alpha}$ , Zerstörung, vor, in Beziehung auf seine ätzenden Eigenschaften.

Das Atomgewicht des Fluors ist 233,801. Da man das Fluor nicht isolirt darstellen kann, so ist es auch nicht möglich auszumitteln, ob dieses Gewicht seinem doppelten oder seinem einfachen Atom zukommt. Da aber das Fluor mit den drei vorhergehenden Körpern so große Aehnlichkeit hat, so nehmen wir an, dass dies das Gewicht des Doppelatoms ist, also das einfache 116,900 wiegen muss. Es wird durch F bezeichnet; das doppelte mit F.

Humphry Davy hatte mehrere Versuche unternommen, das Fluor zu isoliren. In einem gläsernen Gefäße setzte er Fluorsilber der Einwirkung von Chlorgas aus. Das Chlor verband sich mit dem Silber; allein das Fluor wurde vom Glase absorbirt, und statt dessen Sauerstoff frei, vom Fluor aus der Kieselerde und dem Natron des Glases abgeschieden. Bei Wiederholung desselben Versuchs in einem Gefäß von Platin, bedeckte sich das Metall mit Fluorplatin. Nachher wollte er Gefäße von Flussspath (Fluorcalcium) machen lassen, zur Aufsammlung des Fluors, welches er aus Fluorphosphor, durch Verbrennung in trockenem Sauerstoffgas, abzuscheiden hoffte; allein es ist mir unbekannt, ob er diese Idee jemals ausgeführt hat. Aimé hat versucht, dasselbe durch Chlorgas aus Fluorsilber auszutreiben, in einem Glasgefäße, welches im Innern mit Kautschuck, das wenigstens von Chlor nicht angegriffen wird, überzogen war. Dabei bildete sich Chlorsilber,

aber dem Kautschuck, welches aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, wurde von dem Fluor der Wasserstoff entzogen, es bildete sich Fluorwasserstoffsäure, und das Kautschuck wurde um das Chlorsilber herum verkohlt. Die Gebrüder Knox versuchten, dasselbe in einem Gefäß von Flussspath (Fluorcalcium) zu isoliren. Es ist wohl wahrscheinlich, dass es ihnen darin geglückt sei, aber doch nicht in der Art, dass über die Eigenschaften des Fluors im isolirten Zustande dadurch etwas mehr, als dass es aller Wahrscheinlichkeit nach gasförmig ist, ausgemittelt worden wäre.

Eine Verbindung des Fluors mit *Sauerstoff* ist nicht bekannt. Man könnte sagen, diese Körper seien beide zu elektronegativ, als dass sie Vereinigungstreiben zu einander haben könnten.

Mit *Wasserstoff* bildet das Fluor eine sehr starke Säure, die Fluorwasserstoffsäure, deren Beschreibung bei den Wasserstoffsäuren folgen wird.

Ein *Fluorstickstoff* ist nicht bekannt.

Mit *Schwefel* und *Phosphor* geht Fluor Verbindungen ein. Man erhält dieselben durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Schwefel oder Phosphor in Gefäßen von Platin. Es entsteht ein Schwefel- oder ein Phosphor-Metall, und Fluorschwefel oder Fluorphosphor, die sich verflüchtigen. Nach Davy, welcher diese Verbindungen zuerst darstellte, sind es rauchende Flüssigkeiten. Der Fluorphosphor ist entzündlich und verbrennbar. Man nimmt an, dass sich dabei Phosphorsäure und gasförmiges Fluor bilde, welches sich in der Luft verbreite. Von Wasser wird er in phosphorige Säure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt; er ist also *Phosphorfluorür*, =  $PF_3$ .

Das Fluor bildet einige in den Künsten anwendbare Verbindungen.

## Allgemeine Betrachtungen über Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Wir haben diese Stoffe als Körper einer ganz eigenthümlichen Klasse kennen gelernt, begabt mit Eigenschaften, die sie vor den übrigen Metalloïden auszeichnen; denn 1) haben sie das Vermögen, bei den gewöhnlichen Temperaturen der



Luft ihre Affinitäten zu den meisten Körpern mit ausgezeichneter Energie zu äußern, wogegen die der übrigen Metalloide erst bei höheren Temperaturen wirksam werden. 2) Ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind nicht allein Säuren, sondern gehören auch zu den stärksten Säuren, welche wir in der Chemie anwenden können, und gleichen dabei vollkommen in allen Verhältnissen den stärksten unter denjenigen, in welchen der Sauerstoff einen Bestandtheil ausmacht. Der Schwefel, das Selen und das Tellur geben wohl auch mit Wasserstoff Säuren, allein die sauren Eigenschaften derselben sind so wenig ausgezeichnet, dass man sie lange bezweifelte. Die Säuren, welche von Chlor, Brom und Jod mit Sauerstoff gebildet werden, sind schwächer als die mit Wasserstoff, dagegen sind die Schwefelsäure und die Selensäure die stärksten aller Säuren. 3) Wenn sie sich mit einem Metalle verbinden, so entsteht ein Salz. Die Verbindung von Chlor mit dem Metalle Natrium ist unser gewöhnliches Kochsalz, dessen Benennung Salz dann auf die ganze Reihe gleichartiger Körper übertragen wurde. Ich habe bei Beschreibung der Verbindungen des Sauerstoffs mit brennbaren Körpern angeführt, dass die Oxyde, welche durch elektropositive Metalle und Sauerstoff gebildet werden, Salzbasen, und die, welche durch elektronegative und Sauerstoff entstehen, Säuren genannt werden, und dass, wenn sich eine Säure mit einer Salzbasis verbindet, ebenfalls ein Salz entsteht. Die Verbindung z. B. von Schwefel, Sauerstoff und Eisen hat eine so vollkommene Aehnlichkeit mit der von Chlor und Eisen, dass man, wenn die Krystallform zerstört ist, nicht nach den äußeren Charakteren, sondern nur durch chemische Untersuchung bestimmen kann, welche von beiden es ist. Wird Schwefel mit einem Metalle verbunden, so entsteht ein Körper, der einem Salze nicht ähnlich ist, und die elektropositiven Schwefelmetalle verbinden sich mit den elektronegativen Schwefelmetallen, gleich wie Salzbasen mit Säuren, zu salzartigen Körpern. Der Stickstoff verbindet sich mit Metallen nur mit äußerster Schwierigkeit. Diese Verbindungen haben wenig Bestand und sind weder den Basen noch Säuren und Salzen ähnlich. Die Verbindungen des Phosphors mit Metallen haben ebenfalls nicht die geringste Analogie mit Salzen.

Diese Eigenschaft des Chlors, Broms, Jods und Fluors, mit

Metallen Salze zu geben, ohne dass Sauerstoff mit eingeht, macht ihren Hauptcharakter aus. Aber er kommt nicht ausschließlich diesen vieren zu, sondern auch mehrere zusammengesetzte Körper haben ihn mit diesen gemein, wie z. B. Stickstoffkohlenstoff, welchen ich später unter dem Namen Cyan beschreiben werde. Um mit einem gemeinschaftlichen Namen die eigene Klasse einfacher und zusammengesetzter Körper, welche mit den Metallen ohne Sauerstoff Salze geben, umfassen zu können, will ich sie Salzbilder (*Corpora halogenia*, von ἅλς, Salz, und γεννάω, ich erzeuge), so wie die dadurch gebildeten Salze Haloïdsalze nennen. Verfolgen wir das Beispiel mit dem schwefelsauren Eisenoxydul und dem Chloreisen noch weiter, so finden wir das Metall in letzterm vereinigt mit Chlor und in erstern mit Schwefel und Sauerstoff; nehmen wir dann den Schwefel und den Sauerstoff als mit einander verbunden an, so bekommen wir den Begriff von einem zusammengesetzten Salzbilder, in welchen nicht nur der Sauerstoff der Schwefelsäure, sondern auch der Sauerstoff, welcher vor der Verbindung dem Eisenoxydul angehörte, als Bestandtheil eingeht, und es würde, wie ich übrigens, bei der Lehre von den Salzen im Allgemeinen, umständlicher zeigen werde, keine Schwierigkeiten mit sich führen, auf diese Art alle Salze als aus einem Metall und einem einfachen oder zusammengesetzten Salzbilder zusammengesetzt zu betrachten, wenn nämlich die zusammengesetzten Salzbilder, welche durch die Verbindung der Säure mit dem Sauerstoff der Base entstehen würden, je isolirt erhalten werden könnten. Wegen dieses Umstandes war man lange veranlasst, Chlor als einen solchen Salzbilder zu betrachten, der aus einem unbekanntem Radicale, Murium, Muriaticum, und 2 Antheilen Sauerstoff zusammengesetzt sei, von welchen der eine Antheil jenes in eine Säure, Salzsäure, *acidum muriaticum* genannt, verwandelte, und von welchen der andere, den man halb so groß als den ersten glaubte, gerade hinreichte, zur Salzbasis das Metall zu oxydiren, womit sich Chlor vereinigte. Schon Scheele, welcher das Chlor entdeckte, betrachtete es so und nannte es dephlogisticirte Salzsäure, was von den sogenannten antiphlogistischen Chemikern mit oxydirter Salzsäure (*acidum muriaticum oxygenatum*) übersetzt wurde, und was ich dann in Salzsäure-Superoxydul verwandelte, weil der

Name oxydirte Salzsäure nach dieser Theorie der Chlorsäure zukam. Die Erscheinungen, welche von Chlor und den einfachen Salzbildern überhaupt mit anderen Körpern hervorgebracht werden, sind so beschaffen, dass sie eben so gut nach dieser Ansicht, wie nach derjenigen erklärt werden können, nach welcher das Chlor als ein einfacher Körper betrachtet wird; und die große Analogie zwischen den Salzen, welche von Metallen mit Chlor, und denen, welche aus der Verbindung oxydirter Salzbasen mit Sauerstoffsäuren entstehen, veranlasste mich, die ältere Ansicht von Chlor, nach welcher es als ein oxydirter Körper betrachtet wird, lange als die wahrscheinlich richtigere zu vertheidigen. Der Umstand, dass es nie gelang, aus Chlor oder irgend einem wasserfreien salzsauren Salze Sauerstoff abzuscheiden, verbunden mit dem Verhalten des Kohlenstoffs zum Chlor, wovon später die Rede sein wird, schien indess darzuthun, dass man Chlor nicht für einen sauerstoffhaltigen Körper halten könne; und nachdem Salze entdeckt waren, die aus Metallen und einem zusammengesetzten Salzbilder bestehen, und in welchen die Abwesenheit des Sauerstoffs außer allen Zweifel gesetzt werden kann, so war kein Grund mehr da, die alte Erklärungsart beizubehalten und Chlor als einen oxydirten Körper zu betrachten. Gay-Lussac und Thénard bewiesen zuerst, dass Chlor mit gleichem, wenn nicht größerm Rechte, als ein einfacher und nicht als ein oxydirter Körper betrachtet werden könne; aber sie ließen die Wahl der Ansichten dahingestellt, bis Davy, dessen Versuche gleiche Ansichten bei ihm erweckt hatten, diese Erklärungsart als die einzig richtige aufstellte. Die nähere Entwicklung der ältern, nun verlassenen Ansicht werde ich bei den Haloidsalzen anführen.

## X. Kohlenstoff.

Der Kohlenstoff kommt sowohl in der organischen als auch in der unorganischen Natur vor. Im Mineralreiche findet er sich als Diamant, Graphit, Anthracit, Steinkohle u. s. w., so wie als Bestandtheil aller der Gebirgsarten, welche aus kohlen-sauren Erden bestehen oder diese enthalten. Er ist in der Atmosphäre in Gestalt von Kohlensäure enthalten, und er ist ein niemals fehlender Bestandtheil organischer Körper.

Im reinen, d. h. aus der Verbindung mit anderen Körpern geschiedenen Zustande kommt er im Diamant und im Graphit vor, aber in diesen in einem ungleichen allotropischen Zustande, dem noch ein dritter hinzugefügt werden kann, in welchem sich der Kohlenstoff im Lampenrufs und in der Holzkohle befindet. Diese drei ungleichen allotropischen Zustände wollen wir mit den Symbolen  $C\alpha$ ,  $C\beta$  und  $C\gamma$  bezeichnen.

1. *Diamant,  $C\alpha$ .* Die Diamanten finden sich in mehreren Gegenden der beiden Indien, besonders in Golkonda, Visapur, Borneo, so wie in Brasilien. Der Ursprung des Diamants im Mineralreiche ist der Gegenstand vieler Vermuthungen gewesen. Er ist bis jetzt nur in losen Erdschichten gefunden worden, welche aus zertrümmerten Gebirgsarten der jüngsten Gebirgsbildungen bestehen, in welchen er lose liegt, gemengt mit verschiedenen Mineralien aus älteren Gebirgsarten, als Topas, Smaragd, Corund, Rubin, Gold, Platin u. s. w., und wenn er unter diesen einmal mit einem andern Mineral zusammenhängend gefunden wurde, so ist dies ein eisenhaltiger Sandstein gewesen, offenbar so beschaffen, dass er für später erhärtetes Conglomerat betrachtet werden muss. Man hat vermuthet, dass er ein aus Pflanzen der Vorzeit gebildetes Product sei, entstanden durch einen organischen Process, welcher die Abscheidung von krystallisirtem Kohlenstoff in diesem allotropischen Zustande veranlasst habe. Die Veranlassung zu dieser Vermuthung gab eine Beobachtung von Brewster, dass nämlich Diamanten, welche zuweilen eine kleine Höhlung enthalten, nahe um diese herum das Licht so brechen, als wäre ihre Masse hier dichter, als im Uebrigen, aus welchem Zustand man schloss, dass der Diamant weich gewesen und allmählig erhärtet sei und sich um eine darin vorhandene Luftblase zusammengezogen habe, deren Luftgehalt einen Gegendruck gegen die nächste Umgebung ausgeübt hätte, so dass diese dadurch dichter geworden wäre. Petzholdt hat in der nach der Verbrennung von Diamanten zurückbleibenden Asche kieselartige Theile zu finden geglaubt, welche unter dem zusammengesetzten Mikroskope eine Aehnlichkeit mit der vegetabilischen Zellen-Structur zu zeigen schienen. Aber alles dieses ist doch von so unsicherer Beschaffenheit, dass darauf keine Vermuthung über die Art des Ursprungs der

Diamanten gegründet werden kann. Alle Versuche, welche man zur künstlichen Hervorbringung dieser allotropischen Form des Kohlenstoffs angestellt hat, sind bis jetzt misglückt, und die über künstlich dargestellte Diamanten verbreiteten Nachrichten gründeten sich entweder auf Irrthum oder Betrug.

Der Diamant kommt am gewöhnlichsten krystallisirt vor, zuweilen in regulären Octaëdern mit ebenen Flächen und geraden Kanten; aber am gewöhnlichsten sind die Flächen convex und von drei gekrümmten Kanten umgeben. Die Anzahl dieser Flächen kann zwischen 8 und 48 variiren. Der Diamant hat deutliche Durchgänge, die dem regulären Krystallsystem angehören, und welche die Juwelire sehr wohl zu benutzen verstehen, um den rohen Diamant zu formen, ehe er geschliffen wird. Er findet sich auch zuweilen amorph in abgerundeten, mehr oder weniger unregelmäßigen, opalisirenden Körnern, denen alle Merkmale von Durchgängen mangeln, und welche dadurch einen ganz ungewöhnlichen Grad von Festigkeit besitzen. So wie die Diamanten in der Natur gefunden werden, sind sie gewöhnlich mit einer undurchsichtigen Rinde umgeben. Wird die natürliche Rinde durch Kunst weggenommen, so erscheinen die Krystalle klar und völlig durchsichtig. Sie sind am gewöhnlichsten farbenlos, bisweilen aber auch gelblich, citrongelb, hellbraun, seltener rosenroth, grün oder blau, selbst auch dunkelbraun und schwarz. Der Diamant ist der härteste aller bekannten Körper; selbst der härteste Stahl vermag nicht seine Oberfläche zu ritzen. Hierauf bezieht sich der Name des Diamants, von *ἀδάμας*, unbezwingbar. Sein specifisches Gewicht beträgt 3,50 — 3,53. Seine specifische Wärme ist nach De la Rive und Marcet, 0,1192, nach Regnault 0,14687. Er ist Nichtleiter der Wärme und der Electricität und wird durch Reiben elektrisch. Er bricht die Lichtstrahlen stärker als andere durchsichtige feste Körper, und da dieses stärkere Brechungsvermögen vielen unter den brennbaren Körpern angehört, so vermuthete schon Newton, dass der Diamant ein brennbarer Stoff sei. Auf Veranlassung des Großherzogs Cosmus III. untersuchte die Akademie zu Florenz im Jahre 1694 das Verhalten des Diamants im Brennpunkte eines großen Brennsiegels und fand, dass er sich nach und nach verzehre. Durch spätere, theils in verschlossenen Gefäßen, theils in offenem Feuer angestellte Versuche

fand man, dass der Diamant wirklich durch Brennen zerstört wird, und Macquer entdeckte 1771, dass er dabei selbst mit einer kleinen Flamme brenne. Lavoisier bewies endlich, dass beim Verbrennen des Diamants im Sauerstoffgase dieses in Kohlensäure verwandelt wird.

Der Diamant ist, wie aller Kohlenstoff, völlig feuerbeständig und erleidet durch die höchsten, uns bekannten Hitzgrade keine Veränderung, sobald er in verschlossenen Gefäßen und sorgfältig mit Kohlenpulver umgeben oder in solchen Gasarten erhitzt wird, welche keinen Sauerstoff enthalten. — In der atmosphärischen Luft und im Sauerstoffgase verbrennt er, verlangt aber dazu eine weit höhere Temperatur, als die gewöhnliche Holzkohle, und entwickelt dabei nicht so viel Wärme, als zur Unterhaltung seines Verbrennens erforderlich ist. Daher verlöscht er in der Luft in wenigen Augenblicken, wenn man ihn aus dem Feuer oder aus dem Focus des Brennsiegels herausnimmt; im Sauerstoffgas hingegen fährt er fort zu brennen, selbst wenn er sich nicht mehr im Brennpunkte befindet, und verbrennt, wenn der Sauerstoff hinreichend ist, ohne allen Rückstand, indem man dabei auf seiner Oberfläche ein geringes Aufwallen bemerken kann. Auf Diamanten, die eine Weile gebrannt haben und wieder verlöscht sind, findet man oft Flecken, die mit einer Graphithaut überzogen sind, was ausweist, dass während der Verbrennung ein kleiner Theil von  $C\alpha$  in  $C\beta$  übergegangen ist. Das Pulver vom Diamant verbrennt, aus leicht begreiflichen Gründen, viel leichter, als ganze Diamanten, und um so leichter, je feiner es ist. Legt man es auf ein Platinblech und bringt dieses durch eine Löthrohrflamme von unten ins Glühen, so verbrennt es darauf mit starker Licht-Entwickelung, und nach wenig Minuten ist es ganz verschwunden. Petzholdt giebt an, dass die Farbe des Pulvers nicht weiß, sondern grau sei. Das Diamantpulver wird zum Schleifen der Diamanten gebraucht und aus Diamantsplintern durch Zerstoßen in einem Stahlmörser dargestellt. Durch den Stahl, welchen es von dem Mörser und Pistill abreibt, bekommt es eine dunkelgraue Farbe; wird es dann mit einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure gekocht, so löst sich darin der Stahl auf, aber der Rückstand wird doch nicht weiß, sondern bleibt grau und

verliert diese graue Farbe auch nicht durch Ausglühen in offener Luft.

Der Diamant hat von allen Körpern den höchsten Geldwerth. Er wird zu Schmucksachen geschliffen, und sein Werth steigt mit dem Gewichte in erhöhtem Verhältniss. Im ungeschliffenen Zustande wendet man ihn zum Schneiden von Glas an. Alle Spitzen des Diamants ritzen Glas mit Leichtigkeit, aber nur die Ecken der natürlichen Krystalle schneiden dasselbe, was dadurch geschieht, dass das Glas gerade unter dem Riss springt. Wollaston hat gezeigt, dass dies davon herrührt, dass die Ecken von drei zusammenstossenden, gekrümmten Kanten gebildet werden. Die Ecken von einem geschliffenen Diamant mit geraden Kanten ritzen das Glas, ohne es zu sprengen; aber andere harte Steine, wie z. B. Topas, Rubin, schneiden, wenn man ihnen durch Schleifen die Krystallecken des rohen Diamants gegeben hat, ebenfalls Glas, aber sie nutzen sich leicht ab und werden stumpf, was nicht mit dem Diamant der Fall ist.

2. Die *Modification C $\beta$*  kommt theils in der Natur fertig gebildet vor, theils kann sie künstlich hervorgebracht werden.

Die natürliche wird *Graphit* (Reifsblei) genannt und kommt größtentheils im Urgebirge im Granit, Gneis, Glimmerschiefer, Urkalk und Thonschiefer vor. Sie ist eine bleigraue, metallisch glänzende Masse von sehr weicher Textur und mit bleigrauer Farbe abfärbend. Es ist allgemein bekannt, dass unsere Bleifedern daraus bestehen. Der beste für diese Anwendung ist derjenige, welcher bei Borrowdale in England im Thonschiefer vorkommt. Der Graphit hat zuweilen eine blättrig-krystallinische Textur und bildet sechsseitige Tafeln, aber meistentheils ist er ganz amorph. Man hielt den Graphit lange Zeit für eine Verbindung von Kohlenstoff mit einer geringen Portion Eisen, aber er enthält nur mechanische Einmengungen von fein zertheilten, seiner Zusammensetzung nicht angehörigen Mineralien in veränderlichen Verhältnissen.

Auf künstlichem Wege wird *C $\beta$*  erhalten a) aus einem mit Kohle stark übersättigten Roh- oder Gusseisen, aus dem sie, ehe noch das geschmolzene Eisen bis zum Erstarren erkaltet ist, theils in großen, aber unregelmäßigen Blättern, welche sich an die Oberfläche erheben, theils in feineren Schuppen während des Erstarrens selbst im Innern der Gusseisenmasse

anschießt. Sie bleibt ungelöst zurück, wenn man das Eisen in einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure auflöst, aber sie muss lange Zeit damit gekocht werden, um von Eisen befreit zu werden.

b) Durch Erhitzung solcher Steinkohlen, die in der Hitze erweichen und halb schmelzen, zuletzt bis zum völligen Weißglühen, wobei die Luft einen sparsamen oder ganz gehinderten Zutritt hat. Sie bleibt dann in harten, porösen, metallisch glänzenden Massen zurück, die Coaks der Engländer. Aber sie ist verunreinigt mit den in der Steinkohle enthaltenen unverbrennlichen Einmengungen, d. h. mit den Stoffen, welche nach der Verbrennung derselben zurückbleiben und Asche bilden.

c) Durch Verkohlung anderer Körper, welche erweichen und halb schmelzen, ehe die übrigen Bestandtheile derselben durch die Hitze verflüchtigt werden. Am schönsten und reinsten wird sie zuweilen bei der Bereitung des Leuchtgases erhalten, wobei Tropfen von brenzlichem, dickem Oel zurück in das glühende Destillationsgefäß stets auf dieselbe Stelle fallen, wo sie verkohlt werden und graue, metallisch glänzende Stalaktiten von  $C\beta$  in ihrer reinsten Gestalt bilden. — Im Uebrigen kann man sagen, dass jeder Lampenrufs und jede Holzkohle, wenn sie einer anhaltenden intensiven Weißglühhitze so ausgesetzt werden, dass sie dabei nicht verbrennen, in diese allotropische Modification übergehen, ohne jedoch den stärkern Glanz zu erhalten.

$C\beta$  hat ein geringeres spezifisches Gewicht, als  $C\alpha$ . Das spezifische Gewicht des reinsten Graphits variirt zwischen 1,8 und 2,09. Dagegen hat er eine größere spezifische Wärme, welche Regnault bei allen von ihm untersuchten Sorten = 0,201 fand. Er leitet die Wärme ungefähr so, wie die Steine, und ist ein guter Leiter für die Elektrizität. Er ist wenigstens eben so schwer verbrennbar, wie  $C\alpha$ .

3. Die Modification  $C\gamma$  entsteht, wenn organische, stickstofffreie, nicht flüchtige Körper in verschlossenen und für flüchtige Stoffe mit Ausgängen versehenen Räumen so lange bis zum schwachen Glühen erhitzt werden, als sich noch flüchtige Stoffe daraus entwickeln. Es findet ein bestimmter Unterschied statt zwischen der Kohle von Stoffen, die schmelzen, und der Kohle von Holz, welches nicht schmilzt; aber



dieser Unterschied ist kein chemischer, sondern nur ein mechanischer, und es hängt davon ab, dass die Holzkohle die poröse Beschaffenheit und zum Theil die organische Structur des Holzes behält.

Zum chemischen Gebrauch bereitet man sich reinen  $C\gamma$ , entweder aus sogenanntem Lampenrufs, der sich aus dem Rauch einer Oellampenflamme absetzt, welche in einer so eingerichteten Laterne brennt, dass der Luftzutritt kaum hinreicht, den Wasserstoff des Oels zu oxydiren, wobei sich der Kohlenstoff in Gestalt eines schwarzen Rauchs abscheidet, der in einem geeigneten Rauchfang aufgesammelt wird. Man erhält diese Kohle am sichersten rein, wenn man Terpenthinöl oder Pechöl in der Lampe brennt. Der angesammelte Lampenrufs enthält noch unverkohlte Theile, Producte der unvollständigen Verbrennung, welche hernach auf die Weise weiter verkohlt werden, dass man den Rufs in einen Tiegel eindrückt und diesen, mit seinem Deckel bedeckt, lange Zeit im gelinden Rothglühen erhält. Oder man stellt ihn auch aus reinem Zucker dar, der zur Befreiung von allen unverbrennlichen Stoffen, welche bei seiner Raffination darin zurückgeblieben sein können, durch Umkrystallisirung aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung in wasserfreiem Alkohol gereinigt worden ist. Ehe der Zucker zur Verkohlung angewandt wird, verbrennt man einen kleinen Theil davon in einem Platintiegel, und wenn er dabei keinen Rückstand lässt, so ist er rein, sonst muss er wieder umkrystallisirt werden, bis er beim Verbrennen keine Spur von Asche mehr zurücklässt. Dann wird er in einem Tiegel von ächtem Porcellan vorsichtig geschmolzen, bis alles Aufblähen aufgehört hat, und der Tiegel mit seinem Deckel bedeckt und geglüht, bis nichts Flüchtigtes mehr davon weggeht. Geschieht die Verkohlung in einem Platintiegel, so wird die dem Tiegel am nächsten liegende Kohlschicht gewöhnlich ein wenig platinhaltig.

Die Holzkohle, ungeachtet sie in vielen Fällen zu chemischen Versuchen angewandt wird, kann nicht als reine Kohle betrachtet werden, indem sie alle die unverbrennlichen Bestandtheile des Holzes enthält, welche die bei der Verbrennung desselben zurückbleibende Asche bilden.

Die Kohle von stickstoffhaltigen Körpern enthält immer Stickstoff in chemischer Verbindung, von dem sie jedoch be-

freit werden kann, wenn man sie in einem Silbertiegel mit kohlenurem Kali oder Natron oder am besten mit dem leichter schmelzbaren Gemisch von beiden zusammenschmilzt, worauf man sie mit reinem Wasser auskocht, auswäscht und trocknet. Der Stickstoff verbindet sich dabei mit einer gewissen geringern Quantität von Kohlenstoff und bildet einen Körper, das Cyan, der von dem Alkali aufgenommen wird und sich mit diesem in dem Wasser auflöst, worauf ein stickstoffreier Cy zurückbleibt, welcher thierische Kohle oder Blutlaugenkohle genannt zu werden pflegt (weil er auch aus getrocknetem und verkohltem Blut erhalten wird), und welcher bei chemischen Arbeiten häufige Anwendung findet.

Der Cy hält den letzten Rest von Wasserstoff so hartnäckig zurück, dass wir es unentschieden lassen müssen, ob er eine eigenthümliche allotropische Modification des Kohlenstoffs ist, oder ob er seine von C $\beta$  abweichenden Eigenschaften, analog der Stickstoffkohle, einer mit ihm chemisch verbundenen kleinen Quantität von Wasserstoff verdankt. Er leitet die Elektrizität schlechter als C $\beta$ , aber ist doch kein Nichtleiter. Er ist einer von den besseren Nichtleitern für die Wärme und wird zu diesem Zweck häufig im Großen angewandt. Seine spezifische Wärme ist größer als die von C $\beta$ , sie beträgt nach Dulong und Petit 0,25, nach Regnault 0,2411. Daraus kann man auch folgern, dass sein spezifisches Gewicht geringer ist, aber dieses konnte wegen seiner Porosität niemals mit Zuverlässigkeit bestimmt werden. Cy ist leicht entzündlich und um so leichter, je niedriger die Temperatur war, bei welcher die Verkohlung geschah. Je höher jene war, um so schwieriger ist er zu verbrennen, und um so wärmeleitender ist er. Die Holzkohle, welche im Hohofen bei der Form herausfällt, und welche also der größten Hitze des Hohofens ausgesetzt gewesen ist, verlöscht sogleich. Sie ist zwar nicht im Ansehen verändert, aber in die Hand genommen, zeigt sie sich schwerer geworden, und versucht man, mit der Löthrohrflamme etwas darauf zu erhitzen oder zu schmelzen, so bemerkt man bald, dass keine höhere Temperatur hervor gebracht werden kann, und dass die Kohle bald so heiß wird, dass sie nicht mit der Hand gehalten werden kann. Sie ist nämlich in C $\beta$  übergegangen und es mangelt ihr nur der Glanz, welchen dieser besitzt.

Der Kohlenstoff ist in allen seinen allotropischen Zuständen unschmelzbar und in den höchsten Temperaturen, welche wir hervorbringen können, vollkommen feuerbeständig. Sein Atom wiegt 75,12 \*). Das spezifische Gewicht des Kohlenstoffs in Dampfform, so wie er sich in gasförmigen Verbindungen befindet, ist = 0,83048. Er geht Verbindungen nach fast jeder Anzahl von Atomen ein. Es ist wahrscheinlich, dass die Unterschiede in den Eigenschaften der großen Anzahl von verschiedenen Verbindungen, in welchen Kohlenstoff enthalten ist, und von denen in der organischen Natur eine Menge isomerischer existieren, die bei einer und derselben Verbindungsformel bis zu einer Anzahl von 3, 4, 6 und darüber vorkommen, nicht allein von einer ungleichen Anordnung zwischen den einfachen Atomen abhängig sein mögen, sondern auch von dem ungleichen allotropischen Zustande, in welchem der Kohlenstoff darin enthalten sein kann. Darüber lässt sich jedoch nichts durch Versuche entscheiden.

Ich habe nun zwei Eigenthümlichkeiten der Kohle anzuführen, von denen sich bei den vorher abgehandelten Grundstoffen nichts Entsprechendes findet, nämlich 1) ihre Eigenschaft, verschiedene aufgelöste Stoffe aus Auflösungen abzuschneiden mit Zurücklassung von anderen, und 2) ihr Vermögen, Gase einzusaugen und zu condensiren, ohne dass sie damit eine chemische Verbindung eingeht.

1. Die Eigenschaft, aufgelöste Stoffe auszufällen, besteht darin, dass die Kohle eine Art chemischer Verwandtschaft auf nassem Wege zu gewissen aufgelösten, hauptsächlich zusammengesetzten Körpern ausübt, die sich auf

\*) Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist lange Zeit zu 76,438 angenommen worden. Diese Zahl wurde aus dem spezifischen Gewicht der Kohlensäure abgeleitet, mit der Annahme, dass das Kohlensäuregas ein dem seinigen gleiches Volumen Sauerstoffgas enthalte, dass also das, was es mehr wiegt, als ein gleiches Volumen Sauerstoffgas, das Gewicht des Kohlenstoffs sei. Es war damals noch unbekannt, dass das Kohlensäuregas ein coërcibles Gas ist, und dass es also durch den Druck der Atmosphäre eine gewisse größere Zusammenpressung erleiden muss, wie das permanente Sauerstoffgas. Daher fiel der berechnete Kohlenstoffgehalt ein wenig zu hoch aus. Dumas und Stafs haben es durch Verbrennung von Diamant in Sauerstoffgas gerade zu 75,0 bestimmt, und suchen darzulegen, dass es ein gerades Multiplum von dem Atomgewicht des Wasserstoffs sein müsse, welches, zu 6,25 angenommen,  $\frac{1}{12}$  von 75 ist.

der Oberfläche der Kohle befestigen, ohne in ihr Inneres einzudringen, ungefähr auf dieselbe Weise, wie sich in der Färbekunst die Farben auf der Oberfläche der Fäden der Zeuge befestigen, ohne die Faser, woraus die Fäden gesponnen sind, zu durchdringen. Die auf der Oberfläche gebildete Verbindung behält vollkommen ihren Zusammenhang mit dem Uebrigen, so dass, wenn der damit verbundene Körper von andern Reagentien aufgenommen wird, der Theil, welcher mit ihm vereinigt war, mit dem Uebrigen ein Continuum zu bilden fortfährt.

Je feiner ein bestimmtes Gewicht Kohle vertheilt ist, eine um so grössere Oberfläche befindet sich davon in dem Zustande, eine Verbindung eingehen zu können, und folglich ist sie um so wirksamer, je feiner man sie pulverisirt hat. Diese Eigenschaft besitzt nur der  $C\gamma$ , und sie mangelt selbst auch diesem, wenn man ihn aus Stoffen dargestellt hat, die vor der Verkohlung schmelzen, und welche vor dem Schmelzen nicht sehr innig, entweder mit schmelzbaren, aber in Wasser nachher wieder löslichen, oder mit nicht schmelzbaren Körpern, welche während der Verkohlung das Zusammensintern der kleinsten Kohlentheilchen zu einer compacten Masse verhindern, vermischt worden waren. Sie ist mit geschmiedetem oder zusammengesintertem Platin, welches nicht die katalytische Kraft ausübt, mit welcher der Platinschwamm oder das auf nassem Wege ausgefallte Platin begabt ist, zu vergleichen.

Folgendes mag dazu dienen, den Verlauf der Wirkung dieser Kohle anschaulich zu machen. Löst man Indigo, einen tief dunkelblauen vegetabilischen Farbstoff, in höchst concentrirter Schwefelsäure auf, verdünnt diese Lösung mit Wasser und filtrirt, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, welche von einer chemischen Verbindung des Indigo's mit Schwefelsäure gefärbt ist, und welche ausserdem viele freie Schwefelsäure enthält, von der sie scharf sauer ist. Wird diese Flüssigkeit mit fein gestossener Kohle von Laubholz, z. B. Birkenholz, in hinreichender Menge digerirt, so verschwindet allmählig die blaue Farbe gänzlich, und die Flüssigkeit wird farblos oder in's Gelbe sich ziehend von anderen, aus dem Indigo aufgelösten Stoffen, die von der Kohle nicht ausgefällt werden. Aber diese nun farblose Flüssigkeit ist noch sauer, wie vorher. Die Kohle hat sich also mit der Verbindung des

blauen Farbstoffs mit der Schwefelsäure vereinigt, aber die freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit ganz zurückgelassen, welche nun abgegossen, und von der die Kohle durch Waschen befreit werden kann. Der Ueberzug von blauer Verbindung, welche jedes kleinste Kohlentheilchen umgiebt, ist zu dünn, als dass er das Durchscheinen der schwarzen Farbe der Kohle verhindern könnte. Die Kohle hat daher keine sichtbare Veränderung erlitten. Wolle, Haare und Seide bringen in der blauen Flüssigkeit ganz dasselbe hervor, wie die Kohle: die blaue Verbindung schlägt sich auf sie nieder und die Flüssigkeit verliert ihre Farbe, aber nicht die darin enthaltene Schwefelsäure. Da jene Stoffe vorher farblos waren, so sind sie nun blau gefärbt. Dies ist die in der Färbekunst übliche Methode, sogenanntes Sächsisch-Blau zu färben.

Wird nun die Kohle oder die blaue Wolle mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Alkali in Wasser digerirt, z. B. mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welches ein größeres Vereinigungsstreben zu der mit dem Indigo verbundenen Schwefelsäure hat, als jene Stoffe, so löst sich diese Säure wieder auf, die Flüssigkeit färbt sich dadurch blau, die Kohle oder die Wolle geben sie ab und kehren in ihren früheren Zustand wieder zurück, wobei die äußeren, mit der blauen Säure verbunden gewesenen Atome ihren Zusammenhang mit den innern, nicht mit dem Farbstoff verbunden gewesenen behalten. C<sub>v</sub> ist, so viel bis jetzt bekannt ist, der einzige Grundstoff, welcher diese Verbindungsart ausübt, aber sie gehört auch verschiedenen zusammengesetzten Körpern an z. B. dem Thonerdehydrat, dem auf nassem Wege dargestellten Schwefelblei, u. s. w., wie ich später zeigen werde. Aber die Körper, welche auf diese Weise aus ihren Auflösungen abgeschieden werden können, sind nicht dieselben für jeden von jenen Stoffen, sondern der eine wird durch diesen, der andere durch einen andern abgeschieden.

Diese Eigenschaft der Kohle wurde von Lowitz entdeckt, welcher sogleich ihre Anwendung zu technischen Zwecken versuchte, z. B. zur Wegnahme des braunen Farbstoffs aus den Lösungen des rohen Salpeters. Seitdem hat sie eine sehr ausgedehnte Anwendung zu einem ähnlichen Zweck gefunden, man bedient sich ihrer allgemein zur Darstellung eines vollkommen weißen Zuckers. Bussy, Payen und Desfosses

haben sich insbesondere bemüht, die Umstände zu erforschen, unter welchen sich diese Eigenschaft der Kohle vortheilhaft anwenden lässt.

Völlig verkohlte Holzkohle besitzt diese Eigenschaft in einem nicht unbedeutenden Grade. Das Holz von Laubbölkern, die nicht reiche Säfte enthalten, z. B. von Birken, Erlen, Palmweiden, Linden, Ahorn, Buchsbaum, u. s. w. giebt eine für diesen Zweck gute Kohle. Das Holz von Nadelhölzern, welche viel Harz, und von Eichen, welche in ihren Säften viele Gerbsäure enthalten, Körper, die beim Verkohlen schmelzen, geben deshalb eine viel weniger wirksame Kohle.

Die vorhin erwähnte thierische Kohle ist, wenn man sie mit Alkali geglüht und dadurch von Stickstoff befreit hat, nach dem Auslaugen und Auswaschen des Alkali's von allen die wirksamste. Weniger wirksam als diese, aber wirksamer als Holzkohle, ist diejenige Kohle, welche durch so lange fortgesetztes Brennen von Knochen in Destillationsgefäßen erhalten wird, bis alle flüchtige Theile ausgejagt sind. Diese nennt man *Beinschwarz*, und die Kohle ist darin zwischen einer bedeutenden Menge phosphorsauren Kalks zertheilt. Dieser kann durch Salzsäure ausgezogen werden, wobei die Kohle zwar etwas, jedoch nicht ihre ganze Wirksamkeit verliert. Vegetabilische Materien geben eine wirksamere Kohle, wenn sie vor der Verkohlung fein zertheilt und mit Pulver von Bimstein, Kreide, Feuerstein, gebrannten Knochen u. dgl. wohl vermengt werden. Verschiedene Arten von Lignit oder Braunkohle (fossiles verkohltes Holz), in verschlossenen Gefäßen wohl verkohlt, geben eine wirksamere Kohle als Holzkohle, und man hat gefunden, dass 100 Th. mit Wasser zu einem Breie angerührten Thons, in welchen man 20 Th. Theer und 500 Th. fein gepulverte Steinkohle einarbeitet, und welche Masse man hierauf trocknet und in einem verschlossenen Gefäße verkohlt, eine Kohle geben, die beinahe eben so wirksam ist als *Beinschwarz*.

Man hat noch nicht mit gehöriger Sorgfalt untersucht welche Materien aus ihrer Auflösung in Wasser von der Kohle abgeschieden, und welche gar nicht davon gefällt werden. Man glaubte lange, die Kohle äußere diese Wirkung nur auf Verbindungen organischen Ursprungs, und vorzüglich auf Farb- und Riechstoffe, wie Fernambuck, Cochenille, Lackmus, Indigt

(in Schwefelsäure gelöst), die rothe Farbe des Weins, die braune Farbe, welche die Auflösungen von Salpeter, Zucker und Bernsteinsäure färbt, stinkende Effluvien gefaulter Körper, brenzliche Oele, Fuselöl (im Fruchtbrennwein), verschiedene flüchtige Pflanzenöle. Allein Graham hat gezeigt, dass sich diese Eigenschaft selbst bis auf unorganische Stoffe erstreckt. Er fand z. B., dass die Kalkerde aus Kalkwasser, Jod aus einer Auflösung in Jodkalium, neutrales salpetersaures Bleioxyd und alle von ihm versuchten basischen Metalloxydsalze, entweder in Wasser oder in Wasser und Ammoniak aufgelöst, von der Kohle so vollständig ausgefällt werden, dass in der Flüssigkeit nichts mehr zurückbleibt. Mehrere neutrale Salze dagegen, so wie arsenige Säure, werden aus ihrer Auflösung in Wasser nicht niedergeschlagen. Die Ausmittelung derjenigen sowohl unorganischen als organischen Körper, welche auf diese Weise von Kohle gefällt oder nicht gefällt werden, bietet demnach einen ganz interessanten Gegenstand für eine Untersuchung dar, um so mehr, als vielleicht von dieser Eigenschaft der Kohle in der analytischen Chemie Anwendung gemacht werden könnte.

Ueber die Art, wie die Kohle zu solchen Endzwecken anzuwenden ist, hat man keine sicheren Regeln. Gewöhnlich pflegt man die Kohle der Flüssigkeit, aus welcher eine Materie niedergeschlagen werden soll, beizumengen, oder auch damit zu digeriren und selbst zu kochen. Was aber in dem einen Fall das richtige Verfahren sein kann, kann das Gegentheil in einem andern sein; und wenn in gewissen Fällen Wärme zur Erhöhung der Verwandtschaft der Kohle beitragen kann, so wird sie in anderen wiederum die der Flüssigkeit erhöhen; es kann also Fälle geben, wo die Kohle bei der Digestion wieder abgibt, was sie in der Kälte aufgenommen hatte, und wieder andere, wo sie in der Wärme mehr aufnimmt als in der Kälte. Zur Erlangung sicherer Vorschriften wäre also erforderlich, eine erprobte Erfahrung über das Verhalten der Kohle zu einem jeden löslichen Körper zu seiner Auflösung in Wasser, in Alkohol, in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln zu haben; aber diese Erfahrungen besitzen wir noch nicht.

Inzwischen verdankt man Dumont mehrere praktische Vorschriften zur zweckmäßigen Anwendung der Kohle. Für die Zuckerraffinerien hat er einen Seihapparat eingerichtet,

womit er den höchsten Grad von Wirkung, der von der Kohle zu erwarten ist, erreicht zu haben scheint. Hierzu gelangt man nicht, wenn man die Kohle mit der ganzen Flüssigkeit auf einmal vermengt, weil sich alsdann die Kohle und die Flüssigkeit in die zu fallenden Substanzen theilen, und in Folge dieser Theilung, um sie auf Seiten der Kohle überwiegend zu machen, gröfsere Kohlenmengen erforderlich sind. Darum soll man, nach Dumont's Vorschrift, die Flüssigkeit durch eine Lage von Kohle gehen lassen, die eine gröfsere Höhe als Breite hat. Die Kohle darf nicht zu fein vertheilt sein, weil sie sonst zu leicht den Durchgang verhindert; dagegen muss sie aber in einem passenden Gefäße dergestalt eingepackt sein, dass kein Theil der Flüssigkeit vorbeilaufen oder sich durch die Kohlschicht einen besondern Kanal bilden kann. Zu diesem Endzweck muss die Kohle entweder mit reinem Wasser, oder am besten mit einem geringen Antheil derselben Flüssigkeit, die durchgeseiht werden soll, durchtränkt sein, worauf man sie in gehörigem Grade zusammendrückt, bevor man die zu reinigende Flüssigkeit aufschüttet. Nachdem diese gereinigt durchgelaufen ist, bleibt eine gewisse Menge davon in der Kohle zurück, die man mit einer entsprechenden Menge vorsichtig aufgegossenen Wassers fast ohne Verlust austreiben und wieder gewinnen kann. Giefst man mehr Wasser auf, so geht ein entsprechender Theil von diesem durch die Kohlschicht und zieht einen Theil der vorher darin abgesetzten Substanz aus. Dieses Verhalten gründet sich darauf, dass, indem die Kohle nicht mit der ganzen Flüssigkeit vermengt wird, sondern nur mit dem in die Kohlenlage eindringenden Theil in Berührung kommt, die oberste Schicht der Kohle so viel aufnimmt, dass sie sich allmählig sättigt, während die tieferen Schichten noch nichts aufgenommen haben, und die Flüssigkeit fast gereinigt in die reinen Kohlschichten gelangt, welche ihr die letzten Spuren von fällbaren Materien entziehen. Dies setzt sich so weit fort, dass die Flüssigkeit völlig gereinigt ausläuft, bis endlich auch die unterste Schicht mit so viel gefällter Materie imprägnirt ist, dass sie nun nicht mehr vollkommen reinigend wirken kann. Sie kann aber alsdann noch zur partiellen Reinigung einer Flüssigkeit dienen, die nachher noch einmal durch eine neue Kohlenlage geseiht wird, welche nun eine um so gröfsere Menge davon reinigt. Bei chemischen



Untersuchungen ist es daher am besten, Dumont's Filtrum nachzuahmen, auf die Weise, dass man die untere Oeffnung eines weiten Glasrohrs mit Leinen umbindet, darauf eine, nach Umständen mehr oder weniger hohe Schicht von, mit reinem Wasser befeuchteter Blutlaugenkohle legt, und darüber die durch die Kohle zu reinigende Flüssigkeit gießt, indem man davon vorsichtig nachschüttet. Am besten ist es, sich hierzu einen besondern Trichter mit weitem und langem Halse einzurichten, dessen unterer Rand ausgebogen ist, um ihn mit Sicherheit mit Leinen umbinden zu können. Im Allgemeinen hat man sich zu erinnern, dass, je höher die Kohlenschicht im Verhältniss zu ihrem Durchmesser ist, um so sicherer sie reinigen wird, dass aber auch um so langsamer die Flüssigkeit hindurchläuft.

Die Verwandtschaft der Kohlen zu in Wasser aufgelösten Stoffen ist bisweilen so groß, dass, auf welche Weise sie auch angewendet werden mögen, sie auch die letzten Spuren davon wegnehmen. Mitunter schlagen sie aus Wasser einen Körper nieder, den sie aus einem sauren oder alkalischen Lösungsmittel nicht niederschlagen.

Die Kohle, welche schon einmal gebraucht worden ist, verliert dadurch ihre Wirksamkeit und erlangt sie durch Brennen nicht wieder, weil die darin aufgenommene Materie beim Verkohlen in metallglänzende Kohle verwandelt wird; aber durch vorhergehende Mengung mit fremden unorganischen Materien, vorzüglich mit Pottasche, und durch nachheriges Auslaugen der Pottasche, bekommt sie dieselbe wieder. Diese Eigenschaft der Kohle benutzt man bei vielen Gelegenheiten, vorzüglich aber bei zwei technischen Operationen im Großen, nämlich zur Entfärbung der Zuckerauflösungen bei der Zuckerraffination, und zur Wegschaffung des Fuselöls bei der Branntweinbrennerei.

Bussy hat folgende Tabelle über die Wirksamkeit verschiedener Kohlenarten entworfen, auf welcher sie mit dem Beinschwarz verglichen sind, als der schwächsten unter denselben, wiewohl es jedoch mehrere Male wirksamer ist, als die beste Kohle von Holz.

Kohlenart; eine Menge von 1 Gramm = 18½ Gran.	Entfärbt eine Auflösung von Indigo, die $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichtes J. enthält, in Liter *).		Entfärbt einen Syrup von 1 Th. rohem Zucker und 20 Th. Wasser, in Liter.	
	Relative Entfärbung von Indigo.	Relative Entfärbung von Syrup.		
Blut, mit kohlen-saurem Kali gebrannt . .	1,6	0,18	50.	20.
Blut, mit Kreide gebrannt . . . . .	0,57	0,10	18.	11.
Blut, mit phosphorsaurem Kalk gebrannt	0,38	0,09	12.	10.
Leim, mit kohlen-saurem Kali gebrannt .	1,15	0,14	36.	15,5
Eiweiß, mit demselben gebrannt . . . .	1,08	0,14	34.	15,5
Kleber, mit demselben gebrannt . . . .	0,34	0,08	10,6	8,8
Kohle von essig-saurem Kali . . . . .	0,18	0,04	5,6	4,4
Kohle aus kohlen-s. Natron mit Phosph. red.	0,38	0,08	12.	8,8
Ungebrannter Kienrufs . . . . .	0,128	0,03	4.	3,3
Kienrufs, mit kohlen-s. Kali gebrannt . .	0,55	0,09	15,2	10,6
Knochenkohle, nach Ausziehung der Knochen-erde mit Säure und Brennen mit Pottasche . . . . .	1,45	0,18	45.	20.
Knochenkohle, mit Säure behandelt . . .	0,06	0,015	1,67	1,6
Oel, mit phosphors. Kalk gebrannt . . .	0,064	0,017	2.	1,9
Knochenasche (Beinschwarz aus einer Salmiakfabrik) . . . . .	0,032	0,009	1.	1.

Diese Tabelle zeigt dabei, dass die relative Wirksamkeit der Kohle für alle Materien nicht gleich groß ist.

Diese Eigenschaft der Kohle benutzt man auch, um ein verdorbenes und schlechtes Wasser wieder trinkbar zu machen. Wenn man Wasser, mit Kohlenpulver gemengt, aufbewahrt, so fault es nicht, oder wenigstens höchst selten, und man gebraucht daher jetzt auf der See zur Aufbewahrung des Wassers mit dem größten Nutzen Holzfässer, welche vor dem Binden inwendig gut verkohlt worden sind. Diese glückliche

\*) Diese Versuche sind so angestellt worden, dass ein Gramm der Kohle in einen kleinen Glaskolben gebracht und von der lauen Probenflüssigkeit nach und nach kleine Mengen zugegossen und damit umgeschüttelt wurden, womit so lange fortgefahren wurde, bis die Farbe nicht mehr verschwinden wollte.

Entdeckung wurde von Berthollet gemacht. In diesem Falle scheint die Kohle vielmehr dem Anfange der Fäulniss vorzubeugen, oder sie abzuhalten, als das bereits Gefaulte allmählig wieder herzustellen.

Vermöge der Eigenschaft der Kohle, verschiedene durch Fäulniss gebildete Stoffe in sich aufzunehmen, kann man auch der Fäulniss organischer Körper, wenn man sie mit Kohle umgibt, vorbeugen. Man hat z. B. Fleisch zwischen dicke Schichten von Kohlenpulver in luftdichten Gefäßen eingepackt, und dann mehrere Monate lang bei  $+ 10^{\circ}$  Wärme stehen gelassen. Wenn man das Fleisch wieder herausnahm, fand man es vollkommen frisch, und erst nachdem es mehrere Tage der Luft ausgesetzt gewesen war, fing es an, in Fäulniss überzugehen. Man benutzt auch öfters in der Haushaltung diese Eigenschaft der Kohle bei Aufbewahrung thierischer Körper.

2. Die Eigenschaft der Holzkohle, und der porösen Körper im Allgemeinen, in ihren Poren die Gase bis auf einen gewissen Grad zu condensiren.

Wenn man glühende Kohle in einem luftdicht verschlossenen Gefäße erkalten lässt, oder, während sie noch glühend ist, in Quecksilber eintaucht, so erhält sie dadurch die Eigenschaft, die Gasart, in welche sie nachher gebracht wird, einzusaugen und gewöhnlich ihr mehrfaches Volumen davon in sich aufzunehmen. Dieses Verhalten wurde zuerst von Fontana bemerkt, dann durch Versuche von Rouppe, Morozzo und Norden bestätigt, die Ursache davon aber erst neuerlich durch Saussure ausgemittelt.

Er stellte seine Versuche mit Kohle von Buchsbaumholz an, die er nach starkem Glühen unter Quecksilber ablöschte. Sie absorbirte, bei  $+ 12^{\circ}$  und 26,895 Barometerstand, von nachfolgenden Gasen so vielmal ihr eigenes Volumen, als die beigetzten Zahlen anzeigen; nämlich Ammoniakgas 90; Chlorwasserstoffsäuregas 85; schwefligsaures Gas 65; Schwefelwasserstoffgas 55; Stickoxydulgas 40; Kohlensäuregas 35; Kohlenwasserstoffgas im Maximum 35; Kohlenoxydgas 9,42; Sauerstoffgas 9,25; Stickgas 7,5; Wasserstoffgas 1,75. Vom Stickstoffoxydgas nahm sie ihr 38faches Volumen auf, zerlegte es aber zum Theil. Nach 24 bis 36 Stunden hört alle Absorption auf, ausgenommen beim Sauerstoffgas, welches unaufhörlich, jedoch im abnehmenden Verhältnisse, eingesogen wird und

dabei kohlen-saures Gas bildet, welches die Kohle an sich behält. Dessen ungeachtet geht die Absorption des Sauerstoff-gases in einem ganzen Jahre nicht weiter, als bis ungefähr zum 14fachen Volumen der Kohle.

Ist die Kohle von Feuchtigkeit durchdrungen, so vermindert sich ihr Vermögen, Gase einzusaugen, um ein Bedeutendes, so dass sie nunmehr nicht halb so viel mehr aufnehmen kann; und gießt man Wasser auf eine mit Gas gesättigte Kohle, so lässt sie einen Theil davon wieder fahren. Vom kohlen-sauren Gase lässt die Kohle 17 Volumina fahren, und behält nur 18 zurück; vom Sauerstoffgas giebt sie  $3\frac{1}{4}$ , vom Stickstoffgas  $6\frac{1}{2}$ , vom Wasserstoffgas  $1\frac{1}{10}$  Volumina wieder von sich, das Uebrige bleibt in der feuchten Kohle zurück. Bei dieser Absorption der Gase durch die Kohlen entsteht in Folge der Verdichtung Wärme, so dass das Thermometer um mehrere Grade steigt, und dies geschieht um so merklicher, je schneller und stärker die Einsaugung vor sich geht. Wird diese Kohle unter die Luftpumpe gebracht, so giebt sie das Gas wieder von sich, es entsteht Kälte, und man kann unter der Luftpumpe eine gewöhnliche Kohle so luftfrei machen, dass sie, in ein Gas gebracht, fast eben so viel davon einsaugt, als ob sie geglüht worden wäre.

Die eingesogenen Gasarten können durch Hitze aus der Kohle wieder ausgetrieben werden, und man findet sie durch ihren Aufenthalt in der Kohlenmasse nicht im mindesten verändert. In einer dünnern Atmosphäre saugt die Kohle dem Gewicht nach eine geringere, dem Volumen nach aber eine größere Menge Luft ein, wenn man das Volumen der Kohle mit dem Volumen der Luft in ihrem verdünnten Zustande vergleicht. So verschluckte z. B. Buchsbaumkohle bei 27 Zoll Barometerhöhe  $34\frac{1}{2}$ mal ihr Volumen kohlen-saures Gas, bei  $9\frac{3}{4}$  Zoll Barometerhöhe hingegen 69mal. Diese Eigenschaft beruht daher nicht auf chemischer Vereinigungskraft, sondern ist eine mechanische Erscheinung; durch welche Kraft dieselbe aber hervorgebracht wird, ist noch nicht ausgemittelt.

Diese Eigenschaft, in den Poren Luftarten einzusaugen und zusammendrücken, ist aber der Kohle nicht allein eigenthümlich, sondern kommt allen porösen Körpern im Allgemeinen zu. Jedoch erleidet sie mancherlei Veränderungen, nicht allein durch die Größe und Anzahl der Poren, sondern auch

durch die chemische Beschaffenheit des porösen Körpers, so dass ungleichartige Substanzen nicht nur überhaupt ungleiche Mengen Gas verdichten, sondern auch manche Körper gewisse Gasarten in gröfseren relativen Verhältnissen, als andere Körper, condensiren; z. B. poröses Holz verdichtet, im Verhältniss seines allgemeinen Absorptions-Vermögens, mehr Wasserstoffgas, als andere Körper. Die Gröfse der Poren hat vielen Einfluss auf die Quantität der Absorption; zu grofse oder zu kleine Poren verhindern dieselbe gänzlich; z. B. Kohle von Kork hat so grofse Poren dass sie gar nichts absorhirt; Fichte-Kohle hat gröfsere Poren, als Buchsbaumkohle, und verdichtet daher kaum mehr, als halb so viel Gas, wie diese. Das Pulvern zerstört eine Menge Poren und vermindert die Absorption.

Der Graphit ist so dicht, dass er nichts condensirt. Sausure hat gefunden, dass verschiedene poröse Fossilien, z. B. Meerschäum, Klebschiefer von Menil-Montant, Asbest u. d. m., ferner verschiedene Holzarten, Wollen- und Seidenzeuge, aus welchen man die Luft unter der Luftpumpe ausgepumpt hat, Gasarten bis zu ihrem mehrfachen Volumen condensiren, jedoch in geringeren Verhältnissen, als Buchsbaumkohle, auch von einem Gase relativ mehr, als von dem andern.

Wenn poröse Körper mit gemengten Gasarten in Berührung gebracht werden, so werden die letzteren nach dem zusammengesetzten Verhältnisse ihrer Anziehung zu dem porösen Körper von diesem eingesogen. Am besten wird dies bemerklich, wenn man eine Kohle, die schon mit einem Gase gesättigt ist, in ein anderes Gas bringt, wodurch dieses sich in die Kohle eindrängt und einen Theil von dem vorher darin aufgenommenen Gase her austreibt. Das Volumen der Gasart, welches durch eine andere aus der Kohle ausgetrieben wird, ist verschieden, und hängt von dem Verhältnisse ab, in welchem die beiden Gasarten in dem nicht absorbirten Rückstande sich befinden. Je gröfser die Menge des austreibenden Gases ist, desto mehr treibt es auch von einem andern Gase aus; doch kann ein Gas niemals das andere völlig austreiben. Manche Gasarten werden in Gesellschaft mit einander mehr verdichtet, als ein einzelnes von ihnen für sich; z. B. Sauerstoff- und Wasserstoffgas, kohlensaures Gas und Sauerstoffgas; es bildet sich aber dabei nicht einmal eine theilweise Verbindung zwischen zwei solchen Gasen, sondern das Sauerstoff-

und Wasserstoffgas z. B. können, ohne Spur von gebildetem Wasser zurückzulassen, durch Wärme wieder verjagt werden. Hiervon machen jedoch das Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas eine Ausnahme, die, wenn sie zusammen von Kohle eingesogen werden, nach Thénard's Versuchen, Wasser bilden und Schwefel in der Kohle absetzen.

Man hat schon längst gewusst, dass poröse und gepulverte Körper das Vermögen besitzen, selbst in trockener Luft Feuchtigkeit einzusaugen. Kohle nimmt sehr viel davon auf, und es ist bei chemischen Arbeiten oft recht schwierig, eine geglühte poröse Masse so zu wägen, dass sie nicht während des Wägens selbst in der trockensten Luft am Gewichte zunimmt. Dies wird durch das Angeführte erklärt. Die Luft enthält gasförmiges Wasser, das der poröse Körper verdichtet, und weil dasselbe leicht flüssig wird, so wird es in weit größerer Gewichtsmenge, als permanente Gasarten, condensirt. So hat auch die Erfahrung bewiesen, dass das Gas von Alkohol und Aether in weit größerem Verhältnisse, als z. B. kohlen-saures Gas, welches permanent ist, verdichtet wird.

Diese Umstände dienen auch zur Erklärung einer von den Köhlern schon längst bemerkten Erscheinung, dass nämlich Kohle, welche an der Luft liegt, um 10 bis 20 Procent am Gewichte zunimmt. Dieser Zuwachs rührt sowohl von der atmosphärischen Luft her, welche die Kohle einsaugt und in ihren Poren zusammendrückt, als auch vom Wassergas, welches aus der Luft in Menge absorbirt und verdichtet wird. Wenn man diese Kohle erhitzt, so giebt sie Luft und Wasser wieder von sich; jedoch werden beide bei schneller Erhitzung leicht zerlegt, so dass die Gasarten, die man erhält, aus kohlen-saurem Gas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Stickgas bestehen. Aus diesem Vermögen der Kohle, sowohl Luft als Wassergas zu absorbiren, ist der Umstand zu erklären, dass, wenn man Kohle unmittelbar nach dem Glühen pulverisirt, noch ehe sie also ihre Absorption beendigt hatte und diese nun nachher vor sich geht, sich das Kohlenpulver in Folge dieser Absorption so stark erhitzt, dass Feuer darin ausbricht, wie man dies zuweilen schon auf den Pulverfabriken bei größeren Massen, von 80 bis 100 Pfund, nach 6- bis 10stündiger Aufbewahrung, zu beobachten Gelegenheit hatte. Eine solche Entzündung findet aber niemals statt, wenn die Kohle vor

dem Pulvern einige Tage lang an der Luft gestanden und ihre Absorption beendigt hat.

Zum *Sauerstoff* besitzt der Kohlenstoff ein grösseres Vereinigungsstreben, als die meisten anderen brennbaren Körper; aber es äussert sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei der Glühhitze. Inzwischen ist, wie ich bereits erwähnt habe, die Entzündlichkeit der Kohle nach der Temperatur, bei welcher die Verkohlung statt fand, sehr veränderlich. Je schwächer dabei die Hitze war, um so leichter entzündlich ist die Kohle, und geschah die Verkohlung mit besonderer Vorsicht bei der niedrigsten Temperatur, die möglich war, und mit sehr jungem Holz, so kann sich die so erhaltene Kohle selbst vor dem Glühen entzünden, und von selbst, auch bei einzelnen Stücken, zu brennen fortfahren, während die glänzende Kohle von schmelzenden organischen Materien, ferner die Coaks und die sehr stark geglühte Holzkohle schwer zu entzünden sind und nur dann zu brennen fortfahren, wenn sie in Haufen zusammenliegen und die Stücke sich gegenseitig erhitzen können. Ist dagegen Kohle fein zertheilt und mit einem andern, weniger brennbaren, Körper vermengt, so ist sie, nach Wöhler's Versuchen, viel brennbarer, als in ungemengtem Zustande, und lässt sich bei weit unter der Glühhitze liegenden Temperaturen entzünden\*). Dies scheint im Ganzen eine Entzündlichkeit von derselben Natur zu sein, wie diejenige, wenn gasförmige Körper in Berührung mit Platin kommen und sich dabei entweder bei gewöhnlicher Temperatur der Luft entzünden, oder bei einem niedrigern Wärmegrad, als sonst zu ihrer Entzündung erforderlich ist, und diese Eigenschaft haben vermuthlich alle brennbaren Körper, in welcher Aggregationsform sie auch sein mögen, gemein.

---

\*) W. vermischte bei einem Versuche sehr genau Korkfeile mit Platinsalmiak, und bei einem andern mit Grünspan, und glühte das Gemenge in einem verschlossenen Gefässe. Die erkaltete Kohle entzündete sich zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, sie entzündete sich aber bei gelinder Erhitzung in einem offenen Gefässe über der Spirituslampe und brannte dann von selbst fort. Bei dieser Temperatur entzündete sich gewöhnliche Korkkohle nicht und verlöschte, wenn sie an einem Punkt durch unmittelbare Berührung einer Flamme entzündet war. Ebenso verhält sich die Kohle, welche nach dem Glühen von weinsaurem Ammoniak-Antimon im verschlossenen Gefässe zurückbleibt.

Die große Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoffe, so wie der Umstand, dass seine Verbindungen damit gasförmig sind, macht ihn vor allen anderen Körpern geeignet, den Sauerstoff den Metalloxyden zu entziehen und sie in ihren brennbaren oder metallischen Zustand wieder herzustellen.

Die Wärmemenge, welche die Kohle beim Verbrennen entwickelt, reicht, nach den Versuchen von Despretz, hin, bei 0° Temperatur eine Quantität Eis zu schmelzen, welche das 105,066fache vom Gewicht der Kohle beträgt. Vergleicht man diese Wärmemenge mit der, die bei der Verbrennung des Wasserstoffs entwickelt wird, so ergibt sich aus der Vergleichung gleicher Gewichte von Kohlenstoff und Wasserstoff, dass bei der Verbrennung des letztern sich dreimal so viel Wärme entwickelt, als bei der Verbrennung des erstern. Geschieht die Vergleichung aber zwischen der Wärme, welche von beiden entwickelt wird, wenn sie einerlei Quantität von Sauerstoffgas in Kohlensäure und in Wasser verwandeln, so wird die Wärmemenge gleich groß, denn das Atom des Kohlenstoffs wiegt ungefähr 12mal so viel, wie das des Wasserstoffs, aber 1 Atom Kohlenstoff nimmt 2 Atome Sauerstoff auf, um Kohlensäure zu bilden, während dagegen 2 Atome Wasserstoff nur 1 Atom Sauerstoff aufnehmen, um Wasser zu bilden. Inzwischen hat sich diese Gleichheit in der Wärme-Entwicklung nicht bei anderen Versuchen bestätigt. Dulong fand z. B., dass wenn die bei der Verbrennung von 1 Atom Wasserstoff sich entwickelnde Wärme durch die Zahl 3,102 ausgedrückt wird, die relative Zahl, welche die bei der Verbrennung von 1 Atome Kohlenstoff zu Kohlensäure sich entwickelnde Wärme ausdrückt, = 7,858 ist. Aber das Wasserstoffatom nimmt nur  $\frac{1}{4}$  so viel Sauerstoff auf, wie das Kohlenstoffatom; das Atom des Wasserstoffs würde also  $\frac{7,858}{4}$  = 1,9645 Wärme entwickeln, aber es hat ungefähr  $1\frac{1}{2}$ mal so viel entwickelt. Erwägt man die Ursachen der Wärme-Entwicklung, so stellen sich für sie zwei verschiedene Quellen heraus: sie begreift nämlich die Wärme, welche durch die chemische Vereinigung entwickelt wird, und die, welche von einer Veränderung in der latenten Wärme der Bestandtheile herrührt. Gibt es also bestimmte, durch die chemische Vereinigung hervorgebrachte Wärme-Aequivalente, so



können sie doch bei den zu ihrer Ausmittelung angestellten Versuchen nicht eher erhalten werden, als bis das Resultat der Veränderung in der latenten Wärme der verbundenen Körper abgerechnet worden ist. In den angeführten Beispielen verbinden sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu condensirtem Wasser. Die Wärme, welche dabei entwickelt wird, ist die Summe von der durch die chemische Vereinigung hervorgebrachten und von der aus den Gasen frei gewordenen latenten Wärme. Verbrennt dagegen der Kohlenstoff zu Kohlensäuregas, so ist die entwickelte Wärme eine Folge von der Vereinigung, minus der Portion Wärme, welche der Kohlenstoff zur Verwandlung in Gasform in dem Kohlensäuregas gebunden hat, und plus der latenten Wärme, welche frei werden muss, wenn das Kohlenstoffgas einen Theil des Raums von dem Sauerstoffgase einnimmt. Hierbei muss auch eine Abrechnung für die Wärme gemacht werden, welche absorbirt oder entwickelt wird, wenn die specifische Wärme der Gase verschieden ist. Bei jedem Beispiel ist Wärme absorbirt worden, weil die specifische Wärme des Kohlensäuregases gröfser ist, als die des Sauerstoffgases. Es ist also klar, dass wenn auch die Vereinigungswärme bei der Bildung von Wasser und Kohlensäure gleich grofs wäre, doch die in beiden Fällen entwickelte Wärme nicht gleich wird, sondern nach Nebenumständen gröfser oder kleiner, als die durch den Verbindungsact hervorgebrachte Wärme.

Ungeachtet die Kohle vermuthlich in allen ihren allotropischen Modificationen ungefähr gleich viel Wärme bei der Verbrennung zu Kohlensäure entwickelt, da die Verschiedenheit in der ungleichen specifischen Wärme dieser Modificationen wohl eine zu unbedeutende Gröfse ausmacht, so folgt doch nicht daraus, dass mit jeder zu der Verbrennung angewandten Kohlensorte eine gleich hohe Temperatur hervorgebracht werden könne. Dieser Unterschied beruht aber auf der Gröfse des Raumes, in den sich die frei werdende Wärme verbreitet, und auf der Schnelligkeit der Verbrennung, das heifst, hängt von der Wärmemenge ab, die sich in einer gegebenen Zeit auf jedem Punkt entwickelt. Darum bringen dichte Kohlen eine gröfsere Temperatur-Erhöhung hervor, denn sie nehmen einen geringern Raum ein, so wie auch durch das Anblasen des Feuers die Hitze er-

höhet wird, weil sie sich in Folge der schnellern Verbrennung mehr anhäuft.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen, unter denen einige von dem gewöhnlichen Verhalten anderer brennbarer Körper ganz abweichen. Sie gehören meist in die organische Natur und zu den Zerstörungs-Producten in derselben. Hier werde ich mich nur bei denjenigen aufhalten, welche den Oxyden anderer Metalloide analog sind. Das erste und das letzte dieser Verhältnisse entsteht durch Verbrennung der Kohle, ersteres bei unvollkommenem, und letzteres bei überflüssigem Zutritte des Sauerstoffs. Beide sind Gase, das erstere wird *Kohlenoxydgas*, das letztere *Kohlensäuregas* genannt. Wird ein gegebenes Volumen Sauerstoffgas in Kohlenoxydgas verwandelt, so verdoppelt es sich, wird es dagegen in Kohlensäure verwandelt, so bleibt es unverändert. Wenn 2 Volumen Kohlenoxydgas mit einem Volumen Sauerstoffgas verbunden werden, so entsteht kohlensaures Gas; aber von diesen drei Volumen verschwindet das eine, und das Volumen des kohlensauren Gases wird gleich dem des Kohlenoxydgases. Dulong fand, dass die Wärme, welche sich bei der Verbrennung einer bestimmten Atomen-Anzahl von Kohlenoxydgas zu Kohlensäuregas entwickelt, sich zu der Wärme, welche bei der Verbrennung einer gleichen Atomen-Anzahl von festem Kohlenstoff zu Kohlensäuregas entwickelt wird, = 6,260 : 7,858 verhält. In Bezug auf dieses Resultat hat Ebelmen darauf aufmerksam gemacht, dass der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen, = 1,598, die Wärme ist, welche sich bei der Verbrennung derselben Atomen-Anzahl von Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas entwickelt. Diese Zahl ist fast gerade  $\frac{1}{4}$  von 6,260 und  $\frac{1}{4}$  von 7,858, woraus folgt, dass der feste Kohlenstoff bei der Verbrennung zu Kohlensäuregas 5mal so viel Wärme entwickelt, als wenn er zu Kohlenoxydgas verbrennt. Ziehen wir hier die Wärmefactoren auf die oben angeführte Weise in Berechnung, so ergibt sich daraus, dass bei der Vereinigung von 1 Atom Kohlenstoff mit 1 Atom gasförmigen Sauerstoffs zu einem doppelt so großen Volumen Kohlenoxydgas, als das des Sauerstoffgases ist, eines dieser Volumen gasförmiger Kohlenstoff sein muss, welches also eine gewisse Quantität Wärme latent gemacht haben muss, die, wenn sie

bekannt wäre, zu der Wärme addirt werden müsste, welche der Versuch gegeben hat. um die Zahl zu erhalten, welche die durch die Verbindung hervorgebrachte Quantität von Wärme ausdrückt. Der Versuch giebt also eine geringere Quantität von Wärme, als durch die Verbindung entwickelt worden ist. Verbindet sich dagegen Kohlenoxydgas mit Sauerstoffgas zu Kohlensäuregas, so nehmen 2 Volumen von dem erstern 1 Volumen von dem letztern auf, und aus diesen 3 Volumen entstehen 2 Volumen Kohlensäuregas. Hier hat sich also die Wärme von 1 Volumen Gas entwickelt und zu der Wärme addirt, welche durch die Vereinigung hervorgebracht wurde. Daraus scheint also zu folgen, dass wenn Kohlenstoff zu Kohlensäuregas verbrennt, sich weniger Wärme entwickelt, als durch die Vereinigung hervorgebracht wird, dass dagegen beim Verbrennen des Kohlenoxydgases zu Kohlensäuregas mehr Wärme frei wird, als von der chemischen Vereinigung herrührt. Aus dem Angeführten folgt auch, dass wenn sich Kohlensäuregas durch Aufnahme von Kohlenstoff in Kohlenoxydgas verwandelt, wobei das Kohlensäuregas zum doppelten Volumen ausgedehnt wird, Wärme frei werden und ein Wärmeverlust entstehen muss, welcher der relativen Zahl 2,331 entspricht\*). Aus diesen Verhältnissen vermuthen wir, dass in dem Kohlenoxydgase ein Volumen Sauerstoffgas mit einem Volumen gasförmigen Kohlenstoffs verbunden sei, weil das Gas von jedem die Hälfte seines Volumens enthält, und dass in

\*) Es verdient bemerkt zu werden, dass wenn diese Zahl 2,331 die Wärme ausdrückt, welche bei dem Uebergange von 1 Atom Kohlenstoff in Gasform latent wird, und wenn, wie es wahrscheinlich sein kann, die Wärmemenge, welche frei wird, wenn 1 Atom gasförmiger Sauerstoff seine Gasform verliert, eben so groß ist, die Vereinigungswärme, wenn sich 1 Atom Kohlenstoff mit 1 Atom Sauerstoff zu Kohlenoxyd verbindet,  $1,598 + 2,331 = 3,929$ , beträgt, und dass wenn sich 1 Atom Kohlenstoff mit 2 Atomen Sauerstoffgas verbindet, allerdings durch die Verwandlung des Kohlenstoffs in Gasform Wärme latent wird, aber da hierbei auch die latente Wärme des einen Sauerstoffgasatoms frei wird, weil dessen Volumen verschwindet, so heben sie sich einander auf, da die absorbirte Wärme durch die entwickelte gerade ersetzt wird, woraus folgt, dass die Wärmequantität 7,858 genau die durch die Vereinigung entwickelte Wärme ausdrückt. 7,858 ist genau 2mal 3,929. Daraus würde also folgen, dass die Vereinigungswärme für jedes von den 2 Atomen Sauerstoff, mit denen sich der Kohlenstoff verbindet, gleich groß ist.

dem kohlen sauren Gase zwei Volumen Sauerstoffgas und ein Volumen Kohlengas verbunden sind; wir haben auf diese Art eine Möglichkeit gefunden, das relative Gewicht vom Volumen des Kohlenstoffs in Gasform kennen zu lernen, obgleich der Kohlenstoff für sich weder geschmolzen noch verflüchtigt werden kann. Eine zwischen dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure stehende Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff, *Oxalsäure* genannt, kommt nur in der organischen Natur vor, und kann aus organischen Materien hervorgebracht, aber nicht aus ihren Elementen unmittelbar zusammengesetzt werden. 2 Volumen Kohlenstoff sind darin mit 3 Volumen Sauerstoff verbunden. In der organischen Chemie werde ich noch mehrere andere aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehende Säuren abhandeln, nämlich die *Honigsteinsäure*, *Krokonsäure*, *Rhodizinsäure* und *Mesoxalsäure*, die alle in einem Atom mehr als 2 Atome Kohlenstoff enthalten.

*Kohlenwasserstoff.* Der Kohlenstoff kann sich mit dem Wasserstoff in sehr vielen verschiedenen Verhältnissen verbinden, wovon die meisten zu den organischen Körpern gehören, und flüchtige ölartige Verbindungen bilden, wie z. B. der feste Theil im Rosenöl, das Steinöl, mehrere flüchtige Oele, die sich bei der trocknen Destillation organischer Körper bilden, und andere, die ich in der organischen Chemie beschreiben werde. Hier will ich nur drei davon anführen, die alle gasförmig sind, und welche, wiewohl sie alle durch Zersetzung organischer Körper entstehen, doch die einfachere Zusammensetzungsart haben, welche der unorganischen Natur angehört.

1) *Wasserstoff-Subcarburet*, Kohlenwasserstoffgas mit dem geringsten Kohlengehalte. Bei der Destillation mancher organischen Körper kommen, aufser Wasser und brenzlichem Oele, eine Menge stinkender Gasarten zum Vorschein, welche theils Kohlensäure, theils Kohlenwasserstoffgas, und theils Kohlenoxydgas enthalten. Diese gemengten Producte werde ich in der organischen Chemie abhandeln, bei der Beschreibung der Stoffe, die durch die trockne Destillation organischer Körper hervorgebracht werden.

Das hier in Rede stehende Gas kommt nicht selten fertig gebildet in der Natur vor, als ein Product der fortschreitenden Zerstörung organischer Stoffe. Es findet sich häufig in comprimirtem Zustande in Höhlungen der Erdschichten, die

Steinkohlen führen, und während der Sommermonate bildet es sich ununterbrochen auf dem Boden stehender Wasser, durch Zersetzung der Pflanzenstoffe, welche hier ihre Verwandlung erleiden. Führt man einen Stock bis auf den Grund eines solchen Wassers, so sieht man sogleich eine Menge Luftblasen bis zur Oberfläche desselben aufsteigen, indem der Stock die ihr Aufsteigen verhindernde Ursache wegräumt. Diese Blasen bestehen größtentheils aus diesem Gas. Es ist sehr leicht dasselbe aufzusammeln: man stürzt eine mit Wasser gefüllte Flasche um, in deren Mündung ein weiter Trichter befestigt ist, und rührt dann mit einem Stocke den Boden auf, wodurch die Luftblasen emporsteigen, die man mittelst des gerade über der aufgerührten Stelle gehaltenen Trichters aufhängt und in die Flasche steigen lässt. Dies setzt man an mehreren Stellen fort, bis die Flasche gefüllt ist, und schüttelt dann das Gas mit Kalkwasser um, damit es von der Kohlensäure befreit werde. Gewöhnlich enthält es außerdem auch noch etwas atmosphärische Luft.

Dieses Gas kann auf folgende, von Persoz angegebene Weise rein erhalten werden: Man vermischt  $10^2$ , Theile geschmolzenen Baryhydrats sehr genau mit  $10\frac{1}{2}$ , Th. wasserfreien essigsäuren Natrons, erhitzt das Gemenge in einer Retorte, die mit einem Gas-Entwickelungs-Rohr (Taf. I. Fig. 1.) versehen ist, und fängt das Gas über Wasser oder Quecksilber auf. Es ist wichtig, dass die relativen Quantitäten von dem Salz und von dem Baryhydrat genau abgewogen seien, denn wenn das Salz in relativ größerer Menge angewandt wird, so erhält man brenzliche Producte, und wenn das Hydrat im Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man ein mit Wasserstoffgas gemengtes Gas. Hat man aber die Gewichte richtig getroffen, welche 1 Atom von jedem in völlig trockenem Zustande entsprechen, so bekommt man nur diese Gasart allein, und in der Retorte bleibt kohlen-saures Natron zurück.

Dieses Gas, wenn es frei von brenzlichen Stoffen ist, hat keinen bestimmten Geruch. Seine specifische Wärme ist noch nicht bestimmt. Sein Vermögen, das Licht zu brechen, verhält sich gegen das Brechungs-Vermögen der Luft =  $2,0927:1,000$ . 100 Mafs-Theile Kohlenwasserstoffgas erfordern zu ihrer völligen Verbrennung 200 Theile Sauerstoffgas und geben

dabei 100 Theile Kohlensäuregas und ein wenig Wasser. Es besteht sonach aus 75,06 Theilen Kohlenstoff und 24,94 Theilen Wasserstoff, oder aus einem Volumen gasförmigen Kohlenstoffs und 4 Volumen Wasserstoffgas, zur Hälfte vom Volumen des letztern oder  $\frac{2}{5}$  vom ganzen Volumen der Gase condensirt, so dass von 5 einfachen Volumen nur 2 von der Verbindung entstehen. Berechnet man danach sein specifisches Gewicht, so erhält man 0,55284. Durch directe Versuche ist es = 0,5589 gefunden worden, was also zur völligen Genüge die angegebene Beschaffenheit seiner Zusammensetzung bestätigt. Sein Symbol ist =  $H^2C$  und sein Atomgewicht = 100,08. Es brennt mit einer schwachen blauen Flamme, die nicht leuchtet. Durch wiederholte elektrische Schläge wird es zerlegt, setzt dabei seinen Kohlenstoff ab, und zuletzt bleibt ein doppeltes Volumen Wasserstoff zurück. Dieselbe Zerlegung erleidet dasselbe, wenn man es durch ein stark glühendes Rohr öfters hin- und herstreichen lässt. Im Wasser ist es schwer löslich; 14 Cubikzoll Wasser nehmen nur 1 Cubikz. davon auf. Es verbindet sich weder mit Alkalien, noch mit Erden, schlägt die Metallsalze nicht nieder und zeigt keine Eigenschaften einer Säure.

Dieses Kohlenwasserstoffgas kommt oft in Steinkohlenflötzen, und zwar in einem sehr zusammengedrückten Zustande, in den Klüften derselben eingeschlossen, vor. Wenn man beim Arbeiten in Steinkohlengruben solchen Klüften nahe kommt, so öffnen sie sich und das Gas fängt an heraus zu strömen, um sich mit der Atmosphäre in's Gleichgewicht zu setzen, was oft mehrere Wochen dauern kann. Das Gas hat an sich keinen gefährlichen Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter; allein, wenn es sich bis auf einen gewissen Grad mit der atmosphärischen Luft vermischt hat, wird es durch die Lampen der Arbeiter entzündet, explodirt mit großer Heftigkeit und tödtet die Arbeiter. Davy hat inzwischen ein Mittel entdeckt, solchen Unglücksfällen vorzubeugen, welches darin besteht, dass man die Flamme der Lampe mit einem dichten Gewebe von Messingdraht umgiebt. Ist das Gas explodirend, so entsteht zwar innerhalb des Drahtgewebes eine Explosion; allein, weil das Gas vom Metalle abgekühlt wird, kann sich die Entzündung dem Gase außerhalb des Gewebes nicht mittheilen. Die nähere Beschreibung dieser merkwürdigen Ent-

deckung wird man im letzten Theile dieses Lehrbuches unter dem Artikel Lampe finden.

2) *Wasserstoff-Carburet*, Kohlenwasserstoffgas mit dem größern Kohlengehalt (ölbildendes Gas). Man erhält dieses Gas, wenn man in einer mit einer kleinen tubulirten Vorlage und einer von dieser ausgehenden Leitungsröhre versehenen Retorte 1 Gewichtstheil Alkohol mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt, und die alsbald eintretende Gasentwicklung durch gelindes Erwärmen des Gemisches unterstützt. Das Gas entwickelt sich in großer Menge; gewöhnlich aber ist es mit schwefligsaurem Gas verunreinigt, von dem man es befreit erhält, wenn man es mit Kalkwasser schüttelt, oder vor dem Aufsammeln durch ein Gemenge von Wasser und gelöschtem Kalk (Kalkmilch) leitet. Nach Mitscherlich glückt die Darstellung am besten, wenn man die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, bis ihr Kochpunkt  $+ 160^{\circ}$  geworden ist. Dann bringt man sie in einer tubulirten Retorte, die mit einer tubulirten Vorlage und mit einem von dieser ausgehenden Gasleitungsrohr versehen ist, in's Kochen. In dem Tubulus der Retorte ist ein Thermometer befestigt, dessen Kugel bis in die Säure reicht und außerdem ein Rohr, welches ebenfalls bis in die Säure taucht. Sobald dann bei fortdauerndem Kochen die Temperatur der Säure auf  $+ 165^{\circ}$  gestiegen ist, führt man in dieselbe einen feinen Strom von 80procentigem Alkohol mit der Vorsicht, dass davon nicht mehr hinzukommt, als nöthig ist, um den Siedepunkt bei oder nahe bei  $+ 165^{\circ}$  zu erhalten, weil bei und über  $+ 170^{\circ}$  gleichzeitig andere Zersetzungsproducte entstehen. Es ist auch erforderlich, dass der Alkohol nicht weniger als 20 Procent Wasser enthalte, um bei der hier angegebenen Temperatur von  $+ 165^{\circ}$  das beabsichtigte Resultat hervorzubringen. Die Schwefelsäure verwandelt dabei den Alkohol katalytisch in Wasser und in diese Gasart; die Flüssigkeit erhält sich ungefärbt, und in die Vorlage geht nichts anderes über, als Wasser mit ein wenig Alkohol und Aether, zu deren vollkommener Condensirung die Retorte stark abgekühlt erhalten werden muss. Das Gas wird durch das Ableitungsrohr aufgesammelt. Den innern Vorgang bei dieser gegenseitigen Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol, in Folge deren sich das Gas entwickelt, werde ich bei der Geschichte der Aetherarten später auseinandersetzen. Ich komme

auf diesen Körper unter dem Namen Elayl und Elaylgas bei der Beschreibung der Zersetzungsproducte des Alkohols in der organischen Chemie wieder zurück, und werde dort die Verbindungen anführen, welche derselbe mit Sauerstoff, Chlor u. s. w. bildet. Hier will ich nur anführen, was seine Zusammensetzung und seine Verhältnisse vergleichungsweise mit dem vorhergehenden betrifft. Sein Lichtbrechungs-Vermögen verhält sich zu dem der Luft = 1,8186 : 1,0000. Seine spezifische Wärme, verglichen mit der der Luft, ist nach Dulong = 1,531 und nach De la Roche und Berard = 1,553. Sie ist gröfser, als die von irgend einer bis jetzt untersuchten Gasart.

Lässt man es in die atmosphärische Luft ausströmen und entzündet es, so verbrennt es mit hellerer Flamme, als Kerzen- oder Lampenlicht, und man sieht aus der Aehnlichkeit seiner Flamme mit der eines brennenden Lichts, dass es vornehmlich die Bildung dieses Gases im Dochte des brennenden Lichts ist, welche die leuchtende Flamme desselben verursacht, wie weiter unten, bei Erklärung des Verbrennens in atmosphärischer Luft, näher gezeigt werden wird.

Auch ist es der Gehalt an diesem Gas, welcher den in den Gasbeleuchtungs-Apparaten bereiteten Gasen die Eigenschaft ertheilt, mit leuchtender Flamme zu brennen, und diese Gase sind für die Beleuchtung um so brauchbarer, je mehr von diesem Gase darin enthalten ist.

Vermischt man dieses Gas mit seinem dreifachen Volumen Sauerstoffgas und verbrennt es damit, so erhält man ein doppeltes Volumen kohlen-saures Gas und ein wenig Wasser. Allein diese Verdoppelung des Volumens ist mit einer so gewaltsamen Explosion verbunden, dass die stärksten Röhren, die man dazu angewandt hat, stets mit Heftigkeit zersprengt worden sind. Will man daher die Producte der Verbrennung des Gases bestimmen, so muss dies auf eine andere Weise geschehen.

Dieses Gas besteht aus 14,246 Theilen Wasserstoff und 85,754 Th. Kohlenstoff, und der Wasserstoff ist darin mit doppelt so viel Kohle, als im vorhergehenden Gase, verbunden, d. h. es besteht aus einem Volumen Kohlenstoff und 2 Volumen Wasserstoffgas, von 3 Volumen zu einem condensirt. Wird hiernach das spezifische Gewicht desselben berechnet,



so erhält man 0,96808. Th. de Saussure fand es durch directe Wägung = 0,9852, was wahrscheinlich von einer kleinen Einmischung von darin abgedunstetem Aether herrührt, welcher immer schwierig vollkommen abzuscheiden ist. Seine Zusammensetzungsformel ist HC, und sein Atomgewicht = 87,6.

Wie das vorhergehende wird auch dieses Kohlenwasserstoffgas durch schnell auf einander folgende elektrische Schläge zerlegt; der Wasserstoff wird frei, der Kohlenstoff aber niedergeschlagen, wobei sich das Volumen des Gases verdoppelt. Wenn ein Strom dieses Gases in die Luft auf Platinschwamm bläst, so entzündet es sich, wenn das Platin 300° Temperatur hat, nach Thénard's und Dulong's Versuchen. Es wird leichter, als das vorhergehende, im Wasser aufgelöst; 100 Cubikzoll Wasser nehmen 15,3 Cubikzoll Gas auf. Es kann lange unverändert aufbewahrt werden und wird durch Säuren, Alkalien oder Phosphor nicht verändert.

Wird dieses Gas durch eine glühende Röhre geleitet, so erhält man Wasserstoffgas, und in der Röhre setzt sich schwarze Kohle ab. Lässt man es durch eine Röhre mit geschmolzenem Schwefel gehen, so löst sich der Schwefel im Wasserstoff auf, bildet Schwefelwasserstoffgas, und die Kohle schlägt sich auf dem ungelösten Schwefel nieder, welcher davon schwarz wird.

Dieses Gas hat den technischen Namen *ölbildendes Gas*, wegen seines Verhaltens zu Chlor erhalten, womit es sich condensirt und eine ölartige, oder richtiger ätherartige, Flüssigkeit bildet, welche den Namen *Chloräther (Elaylchlorür)* erhalten hat. Ebenso verbindet sich dieses Gas mit dem Brom zu einer leicht schmelzbaren, und mit dem Jod zu einer festen ätherartigen Substanz, welche ich unter den Aetherarten in der organischen Chemie beschreiben werde.

3) *Wasserstoffbicareuret*. Diese bis jetzt noch nicht hinreichend untersuchte Verbindung wird nach Edmund Davy aus der schwarzen kohligen Masse erhalten, die bei der Bereitung von Kalium durch starkes Glühen von Kohle und kohlen-saurem Kali mit dem Kalium übergeht. Man sammelt die schwarze kohlige Substanz, welche sich leicht mit Petroleum von dem Kalium abschlämmen lässt, auf einem Filtrum, presst das Petroleum aus und lässt sie dann in der Quecksilberwanne durch das Quecksilber in einer mit Quecksilber ge-

füllten kleinen Glasglocke, in welcher sich oben über dem Quecksilber ein wenig Wasser befindet, aufsteigen. Diese schwarze Substanz ist eine Verbindung von Kalium mit Kohle, das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers und giebt die Kohle ab, welche sich mit dem frei werdenden Wasserstoff verbindet und ein Gas bildet, mit dem allmählig die Glocke gefüllt wird.

E. Davy giebt von diesem Gase an, dass es farblos sei und mit einer leuchtendern Flamme verbrenne, als das vorhergehende. Mit Chlorgas gemengt, explodirt es heftig und mit einem röhlichen Feuer-Phänomen, unter Absetzung eines schwarzen Rauchs von Kohle. Ueber Quecksilber kann es unverändert aufbewahrt werden. Zu seiner vollständigen Verbrennung bedarf es sein  $2\frac{1}{2}$ faches Volumen Sauerstoffgas, und es bildet dabei sein doppeltes Volumen Kohlensäuregas. Es besteht folglich aus 1 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volumen Kohlenstoffgas, condensirt von 2 Volumen zu 1 Volumen. In 100 Theilen besteht es aus 92,33 Th. Kohlenstoff und 7,67 Th. Wasserstoff. Seine Zusammensetzungsformel ist  $\text{HC}^2$  und sein Atomgewicht = 162,172.

**Kohlenstickstoff.** Der Kohlenstoff bildet eine Menge von Verbindungen mit Stickstoff, von denen aber die meisten ganz und gar der organischen Chemie angehören.

Kohle und Stickgas wirken nicht unmittelbar auf einander und können in keiner bekannten Temperatur zur Vereinigung gebracht werden; wenn man aber ein Gemenge von Alkali mit einem Ueberschuss von Kohle bei starker Weifsglühhitze dem Zutritt der Luft aussetzt, so wird der Stickstoff aus der Luft von der Kohle absorhirt, und aus der Verbindung entsteht *Cyan*, welches mit dem Radicale des Alkali's zu einem Salz zusammentritt. Vermischt man kohlen-saures Kali mit einer Kohle, die keinen Stickstoff enthält, z. B. mit der Kohle von Zucker, aber mit so viel davon, dass das Alkali dadurch verhindert wird, beim Glühen flüssig zu werden, legt dieses Gemenge in ein Porcellanrohr so lose, dass ein Gas ungehindert hindurch geleitet werden kann, und erhitzt man dann das Rohr bis zum Weifsglühen, während Stickgas durch dasselbe geleitet wird, so tritt im Anfange des Versuchs eine viel gröfsere Menge von Gas aus dem Rohr heraus, als in dasselbe geleitet wird, was davon herrührt, dass sich Kohle auf Kosten der Kohlensäure in dem kohlen-sauren

Kali zu Kohlenoxydgas oxydirt, welches weggeht und ein Gemenge von wasserfreiem Kali und Kohle zurücklässt. Wird dieses Gemenge von dem Stickgase berührt, so bildet sich Cyan, während Kohlenoxydgas entwickelt wird. Lässt man den Versuch lange Zeit fortgehen, so kann man auf diese Weise einen sehr grossen Theil von dem eingelegten kohlen-sauren Kali in Cyankalium verwandeln, und es gelingt dieses um so schneller und vollständiger, je höher die Temperatur ist. Nach dem Erkalten der Masse kann das Cyankalium in Wasser aufgelöst und aus diesem das Cyan abgeschieden werden, wie ich weiter unten zeigen werde.

Dieses Vermögen der Kohle, Stickstoff beim Glühen mit Kali zu absorbiren, wurde zuerst von Desfosses angegeben, aber es blieb nachher unberücksichtigt, bis Thompson bemerkte, dass sich durch Glühen von Coaks mit Alkali vortheilhaft Cyankalium bereiten lasse, ohne dass dazu die Kohle von Thierstoffen erforderlich sei, und Fownes hat dieses Verhalten durch genaue Versuche ausser Zweifel gesetzt.

Das auf diese Weise entstehende Cyan ist in abgeschiedenem Zustande ein Gas, welches einen stechenden, äusserst heftigen Geruch hat. Es besteht aus 1 Volumen Kohlenstoffgas und 1 Volumen Stickgas, condensirt von 2 Volumen auf 1 Volumen. Das Cyan ahmt in seinen Verhältnissen einen einfachen Körper nach, und es gehört in Folge seiner Eigenschaften in dieselbe Klasse von Körpern, wie Chlor, Brom, u. s. w., die wir Salzbilder nennen. Ich werde demselben weiter unten einen besondern Artikel widmen.

*Stickstoff-Kohle.* Bei der Verkohlung von getrocknetem Blut, Fleisch, Eiweiss, überhaupt von thierischen Substanzen in Destillationsgefässen, entsteht eine Kohle, welche eine gewisse Menge Stickstoff gebunden enthält, und welche vielleicht als ein bis jetzt noch nicht trennbares Gemenge von einem Stickstoff-Kohlenstoff mit Kohle zu betrachten ist. Solche stickstoffhaltige Kohle liefert beim Glühen mit kohlen-saurem Kali durch Wasser ausziehbares Cyankalium. Sie ist nur schwierig zu verbrennen, und bildet dabei auf Kosten der Luft-Feuchtigkeit, kohlen-saures Ammoniak, erkennbar an seinem Geruch. Giesst man Wasser auf solche Kohle, so lange sie noch heiss und fast glühend ist, so bildet sich das Ammoniak in grosser Menge.

**Schwefelkohlenstoff.** Der Schwefel verbindet sich leicht mit Kohlenstoff, wenn man Dämpfe von Schwefel über stark glühende Kohle leitet. Dabei entstehen zwei Verbindungen, von denen die eine flüchtig ist und abdestillirt, so dass sie in einem geeigneten Apparate condensirt werden kann. Sie gehört in die Klasse der Sulfide und kann daher *Kohlensulfid* genannt werden. Sie besteht aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Schwefel und in Gasform aus 1 Volumen Kohlenstoffgas und 2 Volumen Schwefelgas, condensirt von 3 Volumen auf 2 Volumen. Ihr darnach berechnetes specif. Gewicht in Gasform ist 2,648. Gay-Lussac fand es durch Versuche = 2,645. Diese Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung legt ferner die Richtigkeit der für Kohlenstoff und Schwefel berechneten specifischen Gewichte in Gasform dar. Die Bereitung und Eigenschaften dieses Körpers sollen weiter unten bei den Sulfiden angeführt werden.

Die Kohle, welche zur Darstellung dieser Verbindung angewandt worden ist, enthält Schwefel in chemischer Verbindung, der nicht durch Glühen ausgetrieben werden kann, wenn dabei der Zutritt der Luft verhindert wird. Vermischt man sie aber mit Salpeter und erhitzt das Gemenge, damit es auf Kosten des Salpeters verbrenne, so ist Schwefelsäure in der zurückbleibenden Salzmasse enthalten. Sie ist im Uebrigen nicht der Gegenstand genauerer Untersuchungen gewesen, so dass man noch nicht die relativen Quantitäten kennt, nach welchen Kohlenstoff und Schwefel darin verbunden sind. Nach Proust soll sie leicht erhalten werden, wenn man aus gewöhnlichem Schiefspulver den Salpeter mit Wasser auslaugt, und das rückständige innige Gemenge von Kohle und Schwefel in einer Retorte glüht.

**Phosphorkohlenstoff.** Bei der Darstellung des Phosphors verbindet sich ein Theil der zur Zerlegung der Phosphorsäure angewendeten Kohle mit Phosphor. Diese Verbindung schmilzt nicht wie der Phosphor, und wird erhalten, wenn man den in die Vorlage übergegangenen Phosphor in kochend heissem Wasser durch sämisch gegerbtes Ziegenleder presst, wo der kohlehaltige Phosphor zurückbleibt. Er enthält noch ein wenig überschüssigen Phosphor, der durch Destillation bei gelinder Wärme ausgeschieden werden kann. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse ist die vollkommen gesättigte Verbind-

dung der Kohle mit Phosphor. Sie hat eine dunkel pomeranzen gelbe Farbe, leuchtet nicht im Finstern, und verändert sich in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In verschlossenen Gefäßen wird sie bei der Glühhitze zerlegt, indem der Phosphor überdestillirt, die Kohle aber zurückbleibt. Der kohlehaltige Phosphor entzündet sich in der Luft bei höherer Temperatur, verbrennt und lässt eine mit Phosphorsäure umgebene Kohle zurück. Dieser Körper verdient näher untersucht zu werden.

*Chlorkohlenstoff.* Kohle verbindet sich mit Chlor nicht durch unmittelbare Berührung. Bringt man eine erhitzte, aber nicht glühende Kohle in Chlorgas, das über Wasser aufgesammelt und also feucht ist, so entzündet sie sich, und es wird Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäuregas gebildet. Man erklärte diese Erscheinung lange Zeit so, dass das Chlor von der Kohle zu Salzsäure reducirt werde, während die Kohle auf Kosten seines überschüssigen Sauerstoffs zu Kohlensäure verbrenne; aber Humphry Davy zeigte, dass in diesem Falle Wasser gegenwärtig sein müsse, und dass sich dessen Wasserstoff mit Chlor und dessen Sauerstoff mit Kohlenstoff verbindet. In wasserfreiem Chlorgase wird eine wohl ausgeglühte Kohle bei keiner Temperatur verändert. Davy liefs den 2000paarigen elektrischen Trogapparat der Royal Institution in London sich durch zwei Kohlenspitzen entladen, welche in trockenem Chlorgase in Berührung mit einander gesetzt waren, und wodurch die Kohle der intensivsten Hitze, die hervorgebracht werden kann, ausgesetzt wurde, ohne dass weder die Kohle, noch das Gas eine Veränderung dadurch erlitten.

Die Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff können jedoch theils aus Schwefelkohlenstoff, theils auf die Weise hervorgebracht werden, dass man verschiedene Verbindungen des Chlors mit aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Radicalen mit Chlorgas im Ueberschuss behandelt, wobei sich ein Theil des Chlorgases mit dem Wasserstoff zu gasförmiger Chlorwasserstoffsäure verbindet, während ein anderer Theil mit dem Chlorür zusammentritt, bis zuletzt nur eine Verbindung von Kohlenstoff mit Chlor noch übrig ist. Da diese Verbindungen durch höhere Temperatur zersetzt werden, so kann man nachher aus einer höhern Chlorverbindungsstufe

eine niedrigere hervorbringen. Diese Darstellungsmethode der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor ist von Faraday entdeckt worden, der uns drei niedrigere Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff kennen gelehrt hat. Die höchste Verbindung ist von Regnault entdeckt worden.

a) *Kohlensuperchlorid* wird auf mehrfache Weise erhalten:

1) Man vermischt 1 Volumen trocknen Kohlenwasserstoff im Minimum oder Wasserstoffsubcarburet mit 4 Volumen trockenem Chlorgas, oder mit ein wenig mehr, und lässt sie zusammen. Dann bildet sich allmählig ein Liquidum, welches sich auf die Innenseite und auf den Boden des Glases absetzt, während die Farbe des Chlorgases allmählig verschwindet. Nach beendeter Reaction ist das Wasserstoffsubcarburet zerstört und in Kohlenstoffsuperchlorid verwandelt, und das Volumen des Chlorgases ist durch ein gleiches Volumen Salzsäuregas ersetzt, das Volumen des Kohlenwasserstoffgases aber ist verschwunden. 2) In größerer Menge wird es durch Chlorgas aus Aethylchlorür (sogenanntem Salzsäure-Aether), oder am besten aus Formylsuperchlorid (Chloroform) erhalten, welches eine Verbindung des Radicals der Ameisensäure,  $C^2H^2$ , mit 3 Aequivalenten Chlor ist, und dessen Bereitung bei den Producten der Zersetzung des Alkohols beschrieben werden soll. Wenn sich die beiden Atome Wasserstoff mit 2 Atomen Chlor zu Salzsäure verbinden, und der Raum des Wasserstoffs in der Verbindung durch 2 Atome Chlor ersetzt wird, so entstehen aus 1 Atom Formylsuperchlorid 2 Atome Kohlensuperchlorid. Das Formylsuperchlorid wird in eine tubulirte Retorte gegossen, die mit einer kleinen, ebenfalls tubulirten Vorlage versehen ist, die stark abgekühlt erhalten wird. Durch einen Kork in dem Tubulus der Retorte wird ein Glasrohr bis auf den Boden gesteckt, durch welches man von einem Chlorentwicklungs-Apparate Chlorgas, welches man vorher durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr streichen lässt, in das Formylsuperchlorid leitet, von dem es langsam absorbirt wird, unter Entwicklung von Salzsäuregas, welches zugleich mit dem nicht absorbirten Chlorgase durch ein in den Tubulus der Vorlage eingestecktes Rohr abgeleitet wird. Die Retorte wird gelinde erwärmt, bis das Formylsuperchlorid darin in schwaches Sieden geräth, worin man es erhält. Wenn die Dämpfe davon sich in einer Atmosphäre von Chlorgas condensiren, so wird

die Einwirkung des Chlors bedeutend erleichtert, und wenn das Formylsuperchlorid übergegangen ist, so hat sich schon ein großer Theil davon in Kohlensuperchlorid verwandelt, der um so größer ist, je langsamer die Destillation geschah. Das Destillat wird in die Retorte zurückgegossen und die Operation auf dieselbe Weise fortgesetzt. Man muss die Destillation mehrere Male wiederholen, und erst wenn das aus der Vorlage durch das Rohr austretende Gas nicht im Mindesten mehr raucht, wenn es in die Luft kommt, so ist dies ein Zeichen, dass kein Salzsäuregas mehr gebildet wird, und dass das Formylsuperchlorid in Kohlenstoffsüberchlorid verwandelt worden ist. Dieses enthält nun eine Menge Chlorgas absorbiert. Man gießt es daher in eine kleine Retorte, in welcher sich eine Portion Quecksilber befindet, mit der man es wohl umschüttelt. Das Quecksilber absorbiert das freie Chlorgas, worauf das Superchlorid wieder abdestilliert wird. 3) Die vortheilhafteste Methode ist, nach Kolbe, folgende: Man leitet sehr wohl getrocknetes Chlorgas durch eine Flasche, welche Schwefelkohlenstoff enthält, der in Folge seiner Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in dem Chlorgase leicht abdunstet. Durch eine zweite Röhre in dem Kork, womit die Flasche verschlossen ist, wird das mit Schwefelkohlenstoff gesättigte Gas abgeleitet und in die Mündung eines engen Porcellanrohrs geführt, welches durch einen Ofen gelegt und zur Vergrößerung der Oberfläche mit Stückchen von Porcellan gefüllt ist. Man kann hierzu die Apparate Taf. I. Fig. 15 und 16 anwenden, nur dass man an dem erstern die Vorlage *f* weglässt. Wenn die Röhre durch aufgelegte glühende Kohlen allmähig bis zum starken Glühen erhitzt worden ist, lässt man die Chlorentwicklung beginnen. In der hohen Temperatur wirkt nun das Chlor in der Art auf den Schwefelkohlenstoff, dass sich Chlorschwefel und Kohlenüberchlorid bilden, die mit einander vermischt, sich als eine gelbrothe Flüssigkeit in dem mit dem andern Ende des Porcellanrohrs verbundenen und gut abgekühlt erhaltenen Condensationsgefäß (Fig. 16. D.) ansammeln. Auf diese Art kann man in kurzer Zeit jede beliebige Menge davon darstellen, ohne dass man nöthig hat, den Schwefelkohlenstoff zu erwärmen, was man selbst vermeiden muss, wenn nicht ein Theil davon der Zersetzung entgehen soll. — Die so erhaltene rothe Flüssigkeit wird in einem verschleißba-

ren Gefäße mit einer starken Lösung von kaustischem Kali oder auch mit breiförmigem Kalkhydrat (Kalkmilch) vermischt, und längere Zeit damit stehen gelassen, indem man die Masse von Zeit zu Zeit umschüttelt. Der Chlorschwefel wird hierbei von dem Alkali zersetzt und seine Bestandtheile von demselben gebunden; das Kohlensuperchlorid aber bleibt unverändert und lässt sich dann von der Masse leicht abdestilliren. War die Temperatur des Porcellanrohrs nicht hoch genug oder ging die Abdunstung des Schwefelkohlenstoffs zu rasch, so erhält man es mit letzterm verunreinigt. Außerdem enthält es auch zuweilen die beiden folgenden Chlorstufen eingemengt.

Das Kohlensuperchlorid ist ein farbloses Liquidum, welches einen eigenen, aromatischen, aber scharfen und stechenden Geruch besitzt. Sein specifisches Gewicht ist = 1,599. Sein Siedepunkt + 78°. Es ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und Aether. Es besteht in 100 Theilen aus 7,821 Th. Kohlenstoff und 92,179 Th. Chlor, entsprechend 1 Atom Kohlenstoff und 2 Aequivalenten Chlor =  $\text{C}\text{Cl}_2$ . Seine Zusammensetzung ist also der der Kohlensäure proportional. In Gasform besteht es aus 1 Volumen Kohlenstoffgas und 4 Volumen Chlorgas, condensirt von 5 zu 2 Volumen. Das hiernach berechnete specifische Gewicht seines Gases ist 5,296. Regnault fand es durch directe Versuche = 5,3024. Sein Atomgewicht ist = 960,42.

Das Kohlensuperchlorid wird nicht durch kaustische Alkalien oder Schwefelalkalien, mögen sie in Wasser oder in Alkohol aufgelöst sein, zersetzt. Aber wird es in Dampfform durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, so giebt es Chlor ab, und es bildet sich eine niedrigere Chlorverbindungsstufe.

b) *Kohlensuperchlorür*. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf die, unter dem Namen Chloräther (Elaylchlorür) bekannte Verbindung von Chlor mit Kohlenwasserstoff. Man bereitet diese ätherartige Flüssigkeit, indem man ölbildendes Gas und Chlorgas, jedes sogleich von seinem Entwickelungsgefäße aus, zusammen in eine geräumige Glasflasche leitet, worin sie sich unter Erwärmung zu dem Liquidum verdichten. Wenn sich eine genügende Menge angesammelt hat, nimmt man den Apparat, woraus sich das ölbildende Gas entwickelt, weg, und fährt noch mit der Entwicklung des Chlorgases fort, bis sich die Flasche, worin sich der Chloräther



befindet, ganz mit Chlorgas angefüllt hat und kein ölbildendes Gas mehr enthält. Alsdann verschließt man dieselbe und stellt sie bei klarem Himmel in den Sonnenschein. Man sieht nun die Farbe des Chlorgases allmählig verschwinden, weil es sich nach und nach gänzlich in Chlorwasserstoffsäure verwandelt. Zugleich bemerkt man, dass sich der Chloräther in eine feste, farblose, krystallinische Substanz verwandelt, welche Chlorkohlenstoff ist. Diese Umwandlung geht aber nur langsam vor sich und erfordert eine große Menge Chlorgas. So oft sich dasselbe in Chlorwasserstoffsäuregas verwandelt hat, muss man die Flasche von neuem damit anfüllen, nachdem man letzteres durch Hinzugießen von ein wenig Wasser jedesmal zuvor weggenommen hat. Man kann auch so verfahren, dass man durch den Chloräther einen beständigen, langsamen Strom von Chlorgas leitet und dabei den ganzen Apparat im Sonnenschein stehen hat. Die chemische Wirkung des directen Sonnenlichts kann übrigens durch Wärme ersetzt werden; denn nach Liebig erhält man den Chlorkohlenstoff ebenso leicht, wenn man, ohne Hülfe von Sonnenlicht, durch siedenden Chloräther so lange Chlorgas hindurchleitet, als sich noch Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt. Nach dem Erkalten, und noch mehr durch künstliche Abkühlung, setzt sich der Chlorkohlenstoff in Krystallen ab.

Der so erhaltene Chlorkohlenstoff wird, zur Entfernung von anhängender Säure, zuerst mit ein wenig Wasser abgespült, dann in Alkohol aufgelöst, und diese Auflösung in Wasser getropft, welches etwas Kali aufgelöst enthält. Er wird dadurch aus der Flüssigkeit niedergeschlagen; man wäscht ihn mit Wasser aus, presst ihn stark zwischen Löschpapier und trocknet ihn.

Dieser Körper ist farblos, fast ohne Geschmack, hat aber einen aromatischen, campherartigen Geruch. Er ist leicht zerreiblich; sein spec. Gewicht ist beinahe zweimal so groß wie das des Wassers. Bei  $+ 160^{\circ}$  schmilzt er und kocht bei  $+ 180^{\circ}$ . Die Dämpfe verdichten sich zu durchsichtigen Krystallen, deren Grundform ein Octaëder ist. Im flüssigen Zustande ist er durchsichtig und farblos. Er ist schwer zu verbrennen; in der Glühhitze aber dem Sauerstoffgase ausgesetzt, brennt er mit Lebhaftigkeit, und verwandelt sich in Kohlensäuregas und in Chlorgas. In der Flamme einer Weingeistlampe brennt

er fort unter Verbreitung von Dämpfen von Chlorwasserstoffsäure, verlöscht aber, wenn er aus der Flamme genommen wird. Wird er in Wasserstoffgas erhitzt, so dass er sich in Dampfform mit diesem vermischt, und leitet man dann einen elektrischen Funken hindurch, so findet keine Veränderung statt; leitet man aber das Gasgemenge durch ein glühendes Rohr, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von Kohle. Stark erhitzte Kalkerde oder Baryterde absorbiren das Gas des Superchlorürs mit Feuererscheinung, wobei ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas entwickelt, und Chlorcalcium oder Chlorbarium gebildet wird. In seinem Gas erhitztes Kalium brennt mit Lebhaftigkeit, unter Bildung von Chlorkalium und unter Abscheidung von Kohle.

Es besteht in 100 Th. aus 10,17 Th. Kohlenstoff und 89,83 Th. Chlor, entsprechend 2 Atomen Kohlenstoff und 3 Aequivalenten Chlor =  $C^2Cl^3$ . Seine Zusammensetzung ist also der Oxalsäure proportional. Sein Atomgewicht ist = 1478,19. In Gasform besteht es aus 1 Volumen Kohlenstoffgas und 3 Volumen Chlorgas, condensirt von 4 Volumen zu 1 Volumen; das Gas soll nach Regnault's Versuchen 8,15 specifisches Gewicht haben, was vollkommen mit dieser starken Condensation übereinstimmt. Aber Regnault hat auch angegeben, dass, wenn man Kohlenstoffsüberchlorid in Dampfform durch ein Porcellanrohr leitet, welches mit Porcellan- oder Glasscherben gefüllt und bis zum schwachen Kirschrothglühen erhitzt ist, sich Chlor entwickle, und aus dem aus dem Rohr hervortretenden Gas ein Kohlensuperchlorür anschieße, welches im Ansehen und in der Krystallform mit dem gewöhnlichen übereinkomme, aber welches in Gasform nur ein halb so großes specifisches Gewicht habe, oder nach directen Versuchen = 4,082, bei dem also die gewöhnliche Condensation der Bestandtheile von 4 auf 2 Volumen stattfinde.

Das Kohlensuperchlorür ist in einem sehr geringen Grade in Wasser löslich, aber es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Die Lösung in Alkohol wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Es ist auch etwas in Salpetersäure löslich, ohne dass es dadurch zersetzt wird. Es verändert sich nicht durch Kaliumsulfhydrat oder durch eine Lösung von kaustischen Alkalien in Wasser, aber durch eine Lösung von Schwefelalkali in Alkohol wird es in Kohlenstoff-

chlorid verwandelt. Durch Destillation in Vermischung mit Schwefel, Phosphor oder Jod wird es zersetzt, und dabei bilden sich aus 1 Atom Kohlenstoffsüberchlorür 2 Atome Kohlenstoffchlorid und 1 Atom von einer Verbindung des Schwefels, Phosphors oder Jods mit Chlor.

c) *Kohlenchlorid* wird aus dem Superchlorür auf zweierlei Weise erhalten, nämlich durch Zersetzung in höherer Temperatur, und durch Schwefelalkali.

Faraday erhielt es aus dem Superchlorür dadurch, dass er dieses langsam durch ein glühendes, mit Porcellanscherven gefülltes Porcellanrohr leitete, welches zur Aufnahme der flüchtigen Stoffe mit einer kleinen tubulirten Vorlage versehen war, von deren Tubulus ein dünnes, offenes Rohr ausging. Dabei ging dann das sich entwickelnde Chlorgas durch dieses Rohr weg, und das Kohlenchlorid condensirte sich in flüssiger Form in der Vorlage, die zu diesem Zweck mit einem mit Eis vermischten Wasser umgeben war. Ein Theil von dem Condensirten schoss in Krystallen an, von denen das flüssige Chlorid abgossen wurde. Diese Krystalle können entweder Superchlorür, welches nicht zersetzt worden war, oder Chlorür sein, entstanden dadurch, dass ein Theil von dem Chlorid durch die Hitze zersetzt wurde. Der flüssige Theil ist mit eingesogenem Chlorgas gesättigt, welches daraus entfernt wird, indem man es in einer Retorte mit Quecksilber schüttelt, bis sich das Chlor mit diesem verbunden hat, und dann davon wieder abdestillirt bei der möglichst niedrigen Temperatur, in welcher sowohl das Quecksilberchlorür als auch das, was es von der krystallisirten Verbindung aufgelöst enthält, in der Retorte zurückbleiben. Man bringt einen kleinen Tropfen von dem Destillate auf ein Uhrglas und lässt ihn darauf verdunsten, bleibt dann nichts Krystallinisches zurück, so ist es rein, im entgegengesetzten Falle muss es mit gröfserer Vorsicht rectificirt werden.

Regnault bereitet es auf die Weise, dass er das Superchlorür in starkem Alkohol auflöst, und in diese Lösung eine Lösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol tropft, so lange dabei noch eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkt wird. Hierbei scheidet sich Chlorkalium in Gestalt eines weissen Pulvers aus dem Alkohol ab, in welchem es wenig löslich ist. Die klare Lösung wird abgossen, von dem im Ueberschuss

zugesetzten Kaliumsulfhydrat abdestillirt, und das Destillat mit Wasser vermischt, bis dadurch nichts mehr abgeschieden wird. Das abgeschiedene Chlorid fällt nieder und sammelt sich auf dem Boden in Gestalt eines farblosen Liquidums, welches nun rein ist.

Das Kohlenstoffchlorid ist flüssig, wasserklar und leitet nicht die Elektrizität; sein Lichtbrechungsvermögen ist 1,4875, sein spezifisches Gewicht = 1,6192. Es erstarrt nicht in einer Kälte von  $-18^{\circ}$ . Sein Siedepunkt ist nach Regnault  $+122^{\circ}$ . Faraday giebt das spezifische Gewicht desselben zu 1,5526 und seinen Kochpunkt unter Wasser zwischen  $+71^{\circ}$  und  $+72^{\circ}$  an. Da beide Chemiker das Chlorid auf ungleiche Weise dargestellt und wir im Vorhergehenden gesehen haben, dass sich das auf ungleiche Weise hervorgebrachte Superchlorür in ungleichen isomerischen Modificationen zu befinden scheint, so könnte dieses auch wohl mit dem Chlorid stattfinden, und die ungleichen Angaben Beider, jede für ihren Fall, richtig sein.

Das Kohlenstoffchlorid lässt sich nicht in trockner Luft, selbst nicht in trockenem Sauerstoffgas entzünden, aber dieses geschieht, wenn sie feucht sind, weil dann das Wasser zersetzt und Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. Daher kann es entzündet werden, wenn man es in die Flamme einer Spirituslampe hält, in welcher es dann mit einer gelben, leuchtenden, rufsenden Flamme brennt, die stark raucht und den Geruch nach Salzsäuregas verbreitet. Aber es verlöscht wieder, wenn man es aus der Flamme zieht. In Gasform mit Wasser vermischt und damit bis zum Glühen erhitzt, explodirt es mit Heftigkeit, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung von Kohle. Der elektrische Funke entzündet dieses Gasmisch nicht, aber jeder durch dasselbe fahrende Funke veranlasst eine geringe Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einen schwachen Rauch von abgeschiedener Kohle. Kalium wirkt auf das flüssige Chlorid nicht; verwandelt man aber dieses in Gas und erhitzt man dann das Kalium darin stärker, so fängt dieses Feuer, und man erhält als Product Chlorkalium, das mit Kohle gemengt ist. Auch andere Metalle, wenn man sie in seinem Gase stark erhitzt, verbinden sich mit dem Chlor und scheiden den Kohlenstoff ab. Es wird auch durch glühende Kalkerde und Baryterde zerersetzt, wobei

sich die Radicale der Erden mit dem Chlor, und der Kohlenstoff mit ihrem Sauerstoff zu Kohlenoxydgas verbinden. Von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, so wie auch von Alkalien oder Schwefelalkalien wird es weder aufgelöst noch zersetzt.

Das Chlorid besteht in 100 Theilen aus 14,508 Th. Kohlenstoff und 85,492 Th. Chlor, entsprechend 1 Atom Kohlenstoff und 1 Aequivalent Chlor = CCl. Sein Atomgewicht ist = 517,77. Sein Gas besteht aus 1 Volumen Kohlenstoffgas und 2 Volumen Chlorgas, condensirt von 3 zu 1 Volumen. Das hiernach berechnete specifische Gewicht ist = 5,7113. Regnault fand es durch Versuche = 5,82. Man hat alle Veranlassung zu vermuthen, dass bei dem nach Faraday's Methode dargestellten Chlorid die gewöhnlichere Condensirung von 3 zu 2 Volumen stattfindet, dass es also nur ein halb so großes specifisches Gewicht in Gasform hat.

Das Chlorid ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es absorhirt Chlorgas und färbt sich dadurch gelb, ohne sich damit zu verbinden. Wird es aber, umgeben mit einer Atmosphäre von Chlorgas, in directes Sonnenlicht gestellt, so verbindet es sich allmählig mit dem Chlorgase, und krystallisirt zu Superchlorür. Es ist merkwürdig, dass Wärme und Licht gerade entgegengesetzte Wirkungen hervorbringen, die Wärme scheidet Chlor davon ab, das Licht vereinigt es wieder damit.

d) *Kohlenchlorür*. Diese Verbindung ist als zufälliges Product bei der Bereitung des Scheidewassers lange Zeit bekannt gewesen, sie wurde dabei in Gestalt eines krystallisirten Sublimats erhalten. Julin, der es auf diese Weise erhielt, sandte es an Faraday, welcher in Gesellschaft mit Phillips seine Zusammensetzung ausmittelte. Aber Julin konnte es bei der Salpetersäure-Bereitung nicht wieder erhalten, auch glückte es Faraday nicht, dasselbe auf einem andern Wege hervorzubringen. Regnault hat jedoch nachher gezeigt, dass es sich bildet, wenn man Kohlenchlorid in Dampfform in einem mit Porcellanscherben gefüllten, stark glühenden Porcellanrohr vor- und rückwärts leitet, wobei es sich auf den kälteren Theilen des Rohrs in Krystallform absetzt; nach beendigter Operation wird es mit Aether aufgelöst, nach dessen freiwilliger Verdunstung es dann zurückbleibt.

Man erhält es in feinen, weissen und, wie es scheint, vierreihigen Nadeln, die beim Erwärmen fettähnlich riechen und keinen Geschmack besitzen. In einem Destillationsgefäße erhitzt, fängt es bei  $+ 120^{\circ}$  an sich zu sublimiren, und seine Dämpfe condensiren sich an den kälteren Theilen des Apparats zu langen feinen Nadeln. Die Sublimation geschieht zwischen  $+ 175^{\circ}$  und  $+ 200^{\circ}$  am schnellsten. Aber es schmilzt dabei nicht, und es lässt keinen Rückstand, wenn es rein war. Leitet man die Dämpfe langsam durch ein weisßglühendes Porcellanrohr, so entwickelt sich Chlorgas und auf der Innenseite des Rohrs setzt sich Kohle ab. Es kann, ähnlich wie das vorhergehende, in der Flamme einer Spirituslampe entzündet werden, aber es verlöscht wieder, wenn man es aus derselben herauszieht. Wird sein Gas über Quecksilber mit Sauerstoffgas gemengt dem Durchgange eines elektrischen Funkens ausgesetzt, so brennt es mit Explosion ab, und dabei bildet sich Kohlensäuregas unter Entwicklung von Chlorgas. Leitet man es in Dampfform über glühendes Kupferoxyd, so giebt es ebenfalls Kohlensäuregas mit Zurücklassung eines Gemenges von Kupferchlorür und metallischem Kupfer. Kalkerde absorbt beim Glühen sein Gas, und liefert ein Gemenge von Chlorcalcium und Kohle, indem sich das Kohlenoxydgas, welches sich dabei bilden sollte, unter Abscheidung von mehr Kohle, in Kohlensäure verwandelt, die sich mit überschüssiger Kalkerde zu kohlenaurer Kalkerde verbindet. Kalium entzündet sich, wenn man es in dem Dampfe des Chlorürs erhitzt, unter Bildung von Chlorkalium und Abscheidung von Kohle. Es besteht in 100 Theilen aus 25,34 Th. Kohlenstoff und 74,66 Th. Chlor, entsprechend 2 Atomen Kohlenstoff und 1 Aequivalent Chlor =  $C^2Cl$ . Sein Atomgewicht ist = 592,89. Wenn es in Dampfform aus 1 Volumen Kohlenstoffgas und 1 Volumen Chlorgas besteht, condensirt von 2 auf 1 Volumen, so ist sein specifisches Gewicht in Gasform = 3,2708. Aber dies ist noch nicht durch Versuche bestätigt worden.

Chlor und Kohlenstoff verbinden sich außerdem in vielen anderen Verhältnissen, welche entstehen, wenn man verschiedene organische Körper einer langdauernden Einwirkung von Chlorgas im Ueberschuss aussetzt, und vorzüglich, wenn man die Einwirkung zuletzt durch unmittelbares Sonnenlicht unterstützt. Diese Verbindungen sind meist nach Art der organischen Körper

zusammengesetzt, so dass jedes aus Kohlenstoff und Chlor zusammengesetzte Atom viele Atome von jedem Grundstoffe enthält. In Folge ihrer Zusammensetzung gehören sie also in das Bereich der organischen Chemie, in welcher ich die bis jetzt bekannt gewordenen abhandeln werde. Beispielsweise will ich hier anführen, dass eine solche Verbindung, welche aus 12 Atomen Kohlenstoff und 10 Atomen oder 5 Aequivalenten Chlor besteht, und welche provisorisch den Namen Chlorindopensäure erhalten hat, alle Eigenschaften einer Säure besitzt und sich mit Sauerstoffbasen zu eigenthümlichen Salzen verbindet.

*Bromkohlenstoff.* Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Jod und mit Brom sind weniger genau studirt. Man hat inzwischen alle Veranlassung zu vermuthen, dass auch Jod und Brom mit dem Kohlenstoff jenen entsprechende Verbindungen bilden, aber bis jetzt hat man sich noch nicht richtig von der Abwesenheit von Wasserstoff in den mit diesen Salzbildern hervorgebrachten Kohlenstoff-Verbindungen überzeugt.

*Kohlensuperbromür* wird gebildet, wenn man 2 Theile Brom mit 1 Th. festem Elayljodür ( $= \text{CH}^2 + \text{I}$ , welches unter den Zersetzungsproducten des Alkohols bei den Verbindungen des Elayls beschrieben wird) in einem cylindrischen, etwas hohen Glasgefäße vermischt.

Die gegenseitige Einwirkung findet unter Zischen und Wärme-Entwicklung statt; es bildet sich Jodbromür und Bromkohlenstoff. Ersteres wird mittelst alkalihaltigen Wassers ausgezogen; der Bromkohlenstoff bleibt als ein farbloses, ätherartig riechendes, süßschmeckendes Liquidum zurück. Unter  $+ 5^\circ$  ist er fest und krystallisirt, wie Campher. Er ist sehr flüchtig und in Wasser etwas löslich. Seine Zusammensetzung ist noch nicht untersucht.

Eine andere Verbindung von Brom mit Kohlenstoff, von Löwig entdeckt, wird auf folgende Art erhalten: Man fügt zu Alkohol von 0,833 allmählig so lange Brom, als dieses noch aufgelöst wird, wobei zuletzt ein Aufbrausen entsteht und Bromwasserstoffsäure entwickelt wird. Zu dieser Auflösung mischt man nun so viel von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, bis sie farblos geworden ist, und verdunstet dann den größern Theil des Alkohols bei gelinder Wärme. Nachdem man alsdann die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt hat, schießt

beim Erkalten der Bromkohlenstoff in farblosen, campherartigen Krystallen an. Zugleich schlägt sich beim Erkalten ein nicht weiter untersuchtes citrongelbes Oel nieder. — Auch erhält man diesen Bromkohlenstoff, wenn man Brom längere Zeit auf Aether einwirken lässt und alsdann die Auflösung destillirt. Es geht liquide Bromwasserstoffsäure und ein farbloser, ölartiger, noch nicht untersuchter Körper in die Vorlage über. Der saure Rückstand in der Retorte wird mit Kali gesättigt und mit Wasser verdünnt, wobei sich der Bromkohlenstoff in Menge niederschlägt, den man mit Wasser gut auswäscht. Dieselbe Verbindung erhielt Löwig auch direct aus der Mutterlauge einer Solzsoole; als das daraus abgeschiedene Brom mit Kali gesättigt und die Auflösung abgedampft wurde. Sie schied sich dann in Gestalt eines Oeles ab, welches beim Erkalten erstarrte.

Dieser Bromkohlenstoff bildet weisse, sich fettig anfühlende, leicht zerreibliche Krystallschuppen. Er riecht ätherartig, nicht unähnlich dem Salpeteräther; schmeckt scharf und brennend, hintennach kühlend. Er schmilzt bei ungefähr  $+50^{\circ}$  zu einem farblosen Liquidum und sublimirt sich bei höherer Temperatur in perlmutterglänzenden Nadeln. In Wasser sinkt er unter und ertheilt ihm seinen Geschmack, ohne sich bemerklich aufzulösen. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst. Er wird weder von concentrirten Säuren, noch von Alkalien zersetzt; auch ist er ohne Einwirkung auf salpetersaures Silber. Er besteht, nach Löwig, aus 92,7 Brom und 7,3 Kohlenstoff, oder aus 1 Atom Kohlenstoff und einem Doppelatom Brom = CBr. Er wäre also Kohlenbromid.

*Jodkohlenstoff.* Eine Verbindung von Kohlenstoff mit Jod entsteht, wenn man Elayljodür mit gleichen Theilen Phosphorsuperchlorid, oder mit 4 Th. Quecksilberchlorid (Sublimat) genau vermischt und das Gemenge bei einer Temperatur destillirt die gerade zur Schmelzung des Elayljodürs hinreicht. Die Mündung des Destillationsgefäßes taucht unter Wasser, unter welchem sich die neue Verbindung in Gestalt eines Oeles ansammelt. So lange sie noch nicht das Wasser erreicht hat ist sie roth; vom Wasser aber wird sie entfärbt. Man wäscht sie zuerst mit Wasser, dann, zur Entfernung von eingemisstem Chlorjod, mit Kalilösung, und zuletzt mit concentrirter Schwefelsäure, welche die geringe Menge beigemischten Chlor



äthers zerstört. Hierauf wird sie nochmals mit Kalilösung und mit Wasser gewaschen. Behandelt man sie vor dem Waschen mit Kali mit Schwefelsäure, so wird sie zersetzt. Dieser Jodkohlenstoff bildet ein klares, schwach gelblich gefärbtes Liquidum. Er hat einen durchdringenden, ätherartigen Geruch und einen süßen, lange anhaltenden Geschmack, der, ähnlich wie beim Pfeffermünzöl, mit einem Gefühl von Kälte verbunden ist. In Schwefelsäure sinkt er unter, in Wasser ist er ein wenig löslich, welches davon Geschmack und Geruch annimmt. An der Luft zersetzt er sich und färbt sich dabei roth und braun von freigewordenem Jod. Vom Chlorgas wird er rasch zersetzt. Kalium ist ohne Einwirkung darauf. Er ist nicht entzündlich, selbst nicht, wenn man den elektrischen Funken durch ein Gemenge seines Dampfes mit Sauerstoffgas leitet. Vielleicht ist er Kohlenjodid, Cl.

## XI. B o r (*Boron*).

Dieser Körper wurde zu gleicher Zeit von Davy in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Er ist das brennbare Radical der Säure in einem fossilen Salze, dem sogenannten Borax, von welchem er seinen Namen erhalten hat. Er kommt selten in der Natur vor und immer nur als Borsäure, theils als freie, theils verbunden mit Natron, mit Talkerde und als Bestandtheil verschiedener Mineralien, wie im Datholith, Axinit, Turmalin.

Die genannten Chemiker erhielten Bor, indem sie fein gepulverte Borsäure, die zuvor durch Schmelzen von Wasser befreit war, mit Kalium vermengten und zum anfangenden Glühen erhitzten. Das Kalium verbindet sich dabei mit dem Sauerstoffe der Säure zu Kali, welches mit einem andern unzersetzten Theile der Säure borsaures Kali giebt, wovon der reducirte Bor umschlossen wird. Nach beendigter Einwirkung des Kaliums erhält man eine graubraune Masse, aus welcher Wasser das borsaure Kali auszieht und den Bor zurücklässt. Auf diese Weise erhält man indess nur eine geringe Menge Bor, im Vergleich mit der Menge des angewandten Kaliums, theils weil

die Säure sehr viel Sauerstoff enthält, theils weil sie zu diesem Versuche nicht absolut wasserfrei erhalten werden kann, indem sie während des Pulverns eine bemerkliche Menge Wassers aus der Luft anzieht. Dieses Wasser ist auch die Ursache der Heftigkeit der Feuererscheinung, welche bei der Zersetzung der Säure entsteht, und der Gasentwicklung, die dabei immer stattfindet. Nach Thompson ist es besser, dass man die verglasete Säure schnell zu grobem Pulver zerstößt und dieses schichtweise mit plattgedrückten Stücken von Kalium in einen kleinen, mit Deckel versehenen Eisentiegel einlegt und den Tiegel über der Flamme einer Spirituslampe erhitzt. Die Reduction geht dann ruhig vor sich, ohne dass dabei ein Feuer-Phänomen entsteht. Die Masse wird nach dem Erkalten in kaltes Wasser gelegt, worin sich Borsäure und borsaures Kali auflösen, mit Zurücklassung von Bor, welches sich sehr leicht auswaschen lässt.

Man kann das Bor auch erhalten aus dem schwer löslichen Salze, welches entsteht, wenn liquide Fluorwasserstoffsäure in der Kälte mit Borsäure gesättigt und von dieser Flüssigkeit dann in eine Auflösung von Fluorkalium so lange eingetropft wird, als sich noch ein Niederschlag bildet. Das erhaltene Salz wird wohl ausgewaschen und bei einer, der Glühhitze nahen Temperatur getrocknet. Man bringt es dann in einen kleinen Cylinder von Eisen und vermengt es darin wohl mit einer gleichen Menge Kalium (oder genauer mit 29,4 Th. Kalium auf 31,3 Th. des trocknen Salzes). Um diese Mischung zu Stande zu bringen, erhitzt man die Eisenröhre, so dass das Kalium flüssig wird, und arbeitet mit einem Stahldrahte die Salzmasse ein. Der Versuch kann auch in einer, an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre vorgenommen werden, aber man muss dann immer befürchten, dass zugleich auch Kieselerde aus dem Glase reducirt werde. Die Eisenröhre wird dann zum anfangenden Glühen erhitzt, wobei der Bor ohne alles hörbare Geräusch reducirt wird; die Masse besteht dann aus Fluorkalium und Bor. Beim Auflösen des erstern im Wasser bleibt der Bor zurück. Nimmt man zu wenig Kalium, so bleibt ein Theil des Salzes unzersetzt, und es hält dann schwer, dasselbe vollkommen auszuwaschen, weil es im Wasser sehr schwer löslich ist. Es ist daher am besten, etwas Kalium im Ueberschusse anzuwenden.

Der Bor wird auf diese Weise in Gestalt eines dunkelbräunlichen, etwas in's Grüne ziehenden Pulvers erhalten. Beim Auswaschen zeigt es gewöhnlich die Erscheinung, dass, nachdem die erste Flüssigkeit, welche, nach den verschiedenen Operationsweisen, entweder borsaures Kali oder Fluorkalium enthält, abgeschieden ist, die hierauf durchgehende Flüssigkeit sich zu färben anfängt, so dass endlich, wenn alles Salz weg ist, eine dunkelgelbe Auflösung durch's Filtrum geht. Dies ist eine Auflösung von Bor in Wasser. Man kann sie verhindern, wenn das Auswaschen mit einer verdünnten Salmiakauflösung, und zuletzt, zur Wegschaffung des Salmiaks, mit Alkohol geschieht. Die Auflösung von Bor im Wasser ist gelb, mit einem Stich in's Grüne; wird sie mit Salmiakauflösung vermischt, so trübt sie sich, und nach einer Weile fällt der Bor zu Boden. Wird sie zur Trockne verdampft, so hinterlässt sie den Bor als einen durchscheinenden, gelblichgrünen Leberzug, der bei vollkommenem Austrocknen undurchsichtig wird, Sprünge bekommt und zu einem gröblichen, dem des ungelösten Theiles des Bors vollkommen gleichenden Pulver zerfällt. Durch Erhitzen im luftleeren Raume, oder in nicht Sauerstoff haltenden Gasarten verliert der Bor diese Art von Auflöslichkeit in Wasser. Diese Löslichkeit eines nicht gasförmigen und nicht flüchtigen Grundstoffes in Wasser ist bis jetzt eine dem Bor nur allein angehörige Eigenschaft. Sie scheint auszuweisen, dass auch der Bor verschiedene allotropische Zustände hat, von denen einer entsteht, wenn sich der mit überschüssigem Kalium reducirte Bor mit einer Portion von diesem Ueberschuss verbindet, welche sich davon auf nassem Wege durch Oxydation auf Kosten des Wassers wieder abscheidet, und der andere eintritt, wenn man Bor für sich der Glühhitze aussetzt.

Bor ist ein Nichtleiter der Elektrizität; ob er durch Reiben selbst elektrisch werden kann, ist nicht ausgemittelt. Er schmutzt stark an den Fingern ab. Er wird weder von kochendem Wasser, noch von Alkalien oder Säuren verändert, ausser von Salpetersäure und Königswasser, welche davon zersetzt werden, während sich Bor zu Borsäure auflöst. Wird Bor im luftleeren Raume oder in Gasarten, welche keine Wirkung darauf haben, bis zum Weifsglühen erhitzt, so erleidet er keine andere Veränderung, als dass er zusammenschrumpft,

an Farbe dunkler und um so viel dichter wird, dass er in concentrirter Schwefelsäure untersinkt, was er zuvor nicht thut.

Bor hat ein sehr kräftiges Vereinigungsstreben zum *Sauerstoffe*. Er entzündet sich an der Luft bei einer, etwas unter der des kochenden Baumöls liegenden Temperatur, verglimmt sehr lebhaft mit einem röthlichen Feuer und wirft Funken wie Kohlenpulver. In Sauerstoffgas entzündet er sich noch leichter und verbrennt mit intensiver Hitze, und es zeigt sich dabei auf seiner Oberfläche eine schwache grünliche Flamme. Weder an der Luft, noch im Sauerstoffgas brennt er vollkommen aus, weil die, durch die Verbrennung entstehende Borsäure schmilzt und endlich den Bor so umgiebt, dass er nicht mehr mit dem Sauerstoffe in Berührung kommen kann. Man muss ihn dann mit Wasser auswaschen, welches den unverbrannten Theil des Bors hinterlässt. Man glaubte anfangs, der unverbrannte Theil sei Boroxyd, aber ich habe nicht die geringste Verschiedenheit dieses Bors von anderm finden können; er befindet sich indess in demjenigen dichtern Zustande, in welchen er durch die Hitze versetzt wird. Mit Salpeter verpufft Bor beim anfangenden Glühen mit einer Hefigkeit, welche einer Explosion gleicht. Mit kohlen saurem Alkali gemengt und erhitzt, verbrennt er auf Kosten der Kohlensäure, es wird Kohle reducirt und die Masse davon geschwärzt. Wird Bor zu geschmolzenem kaustischen Alkali gesetzt, so entsteht ein Aufbrausen, es wird Wasserstoffgas entwickelt und der Bor auf Kosten des Wassers oxydirt. Wird der Versuch unterbrochen, so erhält man den nicht oxydirten Bor unverändert wieder, wenn das Alkali mit Wasser ausgezogen wird. Auf nassem Wege oxydirt sich Bor sehr leicht, wenn er mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt wird. In allen diesen Fällen bildet sich Borsäure, die einzige bis jetzt bekannte Oxydationsstufe von Bor.

Das Atom des Bors wiegt 136,204 und wird durch B bezeichnet. Der Bor verbindet sich, soviel bis jetzt bekannt ist, nur in einem Verhältnisse mit Sauerstoff, nämlich zu *Borsäure*, welche unter den Säuren beschrieben werden soll. Sie besteht aus 31,22 Theilen Bor und 68,78 Th. Sauerstoff, entsprechend 1 Atom Bor und 3 At. Sauerstoff =  $BO^3$  oder  $B_2O_3$ .

Bor geht, soviel man bis jetzt weiß, keine bestimmte Ver-

bindung mit *Wasserstoff* ein, aber nach Davy enthält das Wasserstoffgas, welches sich beim Uebergießen des mit einem Ueberschusse von Kalium reducirten Bors mit Wasser entwickelt, eine Spur von Bor, und L. Gmelin fand, dass, wenn Boreisen in Salzsäure aufgelöst wird, man ein Wasserstoffgas erhalte, welches wie *Asa foetida* riecht, und welches, wenn es über Wasser mit Chlor gemengt wird, von Borsäure trüb und nebelig wird; aber es enthält nur sehr wenig Bor. Dies zeigt folglich, dass es keine solche bestimmte chemische Verbindung mit Wasserstoff giebt, wie wir vorher bei den übrigen Metalloiden kennen gelernt haben; da man aber den Bor nicht als im Gase verdampft enthalten betrachten kann, so kann man wohl annehmen, dass sein Borgehalt von einer, dem Wasserstoffgase beigemengten, ähnlichen bestimmten Verbindung herrühre.

*Schwefelbor.* Mit Schwefel verbindet sich Bor, wenn er bis zum Weifsglühen in Schwefelgas erhitzt wird; er entzündet sich dann und brennt mit rothem Feuer, aber der Schwefelbor bedeckt gewöhnlich den unverbrannten Antheil, so dass selten die Masse vollständig sich mit Schwefel verbindet. Da, wo dies geschehen ist, ist der Schwefelbor weifs und undurchsichtig. Das Meiste wird grau und hat fast dieselbe Farbe wie zuvor. Bor scheint sich in mehr als einem Verhältnisse mit Schwefel verbinden zu können. Der Schwefelbor, welchen man erhält, wenn die verbrannte Masse noch so lange glühend erhalten wird, bis sich das Schwefelgas an kälteren Theilen condensirt hat, wird von Wasser mit heftiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zu einer klaren, Borsäure haltenden Flüssigkeit aufgelöst. Dasjenige dagegen, welches beim Entzünden im Schwefelgase aus dem Feuer genommen und folglich im Schwefelgase erkalten gelassen wird, giebt bei der Auflösung im Wasser, aufser Schwefelwasserstoffgas, Schwefel in der Art seiner Zertheilung, welche Schwefelmilch (*Lac sulphuris*) genannt wird, und welche eine chemische Abscheidung von Schwefel bei der Auflösung anzeigt. Man hat angegeben, Bor und Schwefel könnten zu einer grünlichen Masse zusammengeschmolzen werden; dies ist aber nur ein mechanisches Gemenge, von welchem der Schwefel mit Hinterlassung unveränderten Bors abdestillirt werden kann.

Es ist nicht gelungen, Bor mit *Phosphor* zu verbinden.

*Chlorbor.* Frisch dargestellter Bor, der noch nicht im luftleeren Raume erhitzt worden ist, und noch nicht die durch die Hitze entstehende gröfserere Dichtigkeit angenommen hat, entzündet sich von selbst im Chlorgase und brennt mit Lebhaftigkeit, aber der dichtere Bor entzündet sich nicht darin ohne Hülfe äufserer Wärme. Das Product dieser Verbindung ist ein farbloses Gas, welches, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, einen dicken Dampf erzeugt. Dieses Gas wird am leichtesten auf die Weise dargestellt, dass man miten in einem Stücke einer Barometerröhre eine kleine Kugel ausbläst, in welche der Bor gelegt wird. Durch diese Röhre leitet man trocknes Chlorgas, und wenn alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, so erhitzt man den Bor gelinde. Er entzündet sich, und man fängt nun das Gas, welches über den brennenden Bor gestrichen ist, in dem Quecksilberapparate auf. Es enthält gewöhnlich Chlor im Ueberschusse, welches durch Schütteln mit Quecksilber weggeschafft wird. Dieses Gas wird von Wasser absorbirt, wenn aber das Gefäß einen kleinen Durchmesser hat, so geschieht dies nicht in einem Augenblicke, weil das Gas vom Wasser zersetzt und Chlorwasserstoffsäure und Borsäure gebildet wird, welche letztere sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit absetzt und das übrige Gas an der freien Berührung des Wassers hindert. Es ist auch in Alkohol auflöslich, welcher davon einen ätherartigen Geruch annimmt. Von Ammoniakgas wird es zu einem salzartigen flüchtigen Körper condensirt, der von einer Stelle des Gefäßes zur andern sublimirt werden kann. 1 Volumen Chlorbor condensirt  $1\frac{1}{2}$  Volumen Ammoniakgas. Der dicke Dampf, welchen dieses Gas an der Luft erzeugt, entsteht durch die Zersetzung des Gases durch die Feuchtigkeit der Luft, indem Chlorwasserstoffsäure und Borsäure entstehen, welche beide in diesem Falle ihre Gasform verlieren, so dass ihre kleinsten Theilchen in der Luft schwimmen und sie nebelig und undurchsichtig machen. Da der Chlorbor das Wasser gerade in Chlorwasserstoffsäure und Borsäure zerlegt, so muss er aus 9,257 Th. Bor und 90,743 Th. Chlor bestehen, oder aus 1 At. Bor und 3 Doppelatomen Chlor =  $BCl_3$ .

*Fluorbor.* (*Fluorborsäure*). Wird ein wasserfreies Fluor-  
metall mit geschmolzener Borsäure vermischt und das Gemenge

erhitzt, so entwickelt sich eine beständige Gasart, welche Fluorborgas genannt wird. Das Metall oxydirt sich auf Kosten der Borsäure, und bildet mit einem andern Theile unzersetzter Borsäure ein borsaures Salz. Der reducirte Bor verbindet sich dabei mit Fluor zu einem Gas, welches über Quecksilber aufgefangen werden muss. Es hat so viele Eigenschaften einer kräftigen Säure, dass ich es erst bei Beschreibung der Fluorwasserstoffsäure ausführlicher abhandeln will.

Verbindungen von Bor mit *Brom*, *Jod* und *Kohlenstoff* sind bis jetzt noch nicht bekannt.

## XII. K i e s e l (*Silicium*\*).

Der Kiesel ist, nächst dem Sauerstoffe, der häufigste Bestandtheil unserer Gebirge. Er kommt auch, wiewohl nur in geringen Mengen, in der organischen Natur vor. In seinem isolirten Zustande ist er indessen noch nicht lange bekannt. Nachdem Davy entdeckt hatte, dass die feuerbeständigen Alkalien Oxyde seien, glückte es mir, zu zeigen, dass dies auch der Fall mit der Kieselerde sei, welche sich, mit Metallen, z. B. Eisen oder Kupfer, gemengt, von Kohlenpulver bei einer sehr hohen Temperatur reduciren liefs, wobei Kieseisen und Kieselkupfer erhalten wurden. Wenn sich das Kieseisen in Chlorwasserstoffsäure auflöste, so bildete sich zugleich unaufgelöst bleibende Kieselerde, und es wurde mehr Wasserstoffgas als von reinem Eisen entwickelt. Davy versuchte nachher, Kiesel auf die Weise isolirt zu erhalten, dass er durch glühende Kieselerde Dämpfe von Kalium leitete. Er erhielt dann eine Masse, welche, mit Wasser übergossen, Wasserstoffgas entwickelte und ein bräunliches Pulver abschied,

---

\*) Da das Wort Kiesel nicht für sich allein, sondern nur als Zusatz gebraucht wird, wie z. B. Kieselerde, Kieselsteine u. s. w., so habe ich es für durchaus unrichtig gehalten, aus einer fremden Sprache ein Wort zur Bezeichnung des Radicales der Kieselerde zu entleihen. Wir verstehen folglich unter Kiesel den brennbaren Körper in der Kieselerde, und hieraus folgt ungezwungen Kieselsäure, kiesel-saure Salze etc., statt des widerwärtigen: Siliciumsäure und siliciums-aure Salze.

welches indess, unter fortwährender Entwicklung von Wasserstoffgas, in wenigen Augenblicken vom Wasser aufgelöst wurde, während die Flüssigkeit eine olivengrüne Farbe annahm. Ich habe nachher gefunden, dass Kiesel auf zweierlei Arten erhalten werden kann: a) Wenn Kalium in Fluorkieselgas erhitzt wird. Das Metall überzieht sich mit einer Kruste, die allmählig schwarz wird und endlich berstet, wobei sich das Metall entzündet und mit rothem Feuer brennt. Das Product der Verbrennung ist eine schlackige, braune Masse, welche, in Wasser geworfen, mit Heftigkeit Wasserstoffgas entwickelt und ein dunkel leberbraunes Pulver abscheidet, welches nicht weiter vom Wasser verändert wird. Diese Materie ist Kiesel, mechanisch gemengt mit einem schwer löslichen Salze, welches aus Fluorkiesel und Fluorkalium besteht. Davy, so wie Thénard und Gay-Lussac, entdeckten, jeder von seiner Seite, diesen braunen Körper; da sie aber nicht das schwer lösliche Salz abschieden, so wurden sie veranlasst, zu glauben, er sei eine Verbindung von Kiesel mit dem Radicale der Flusssäure, welche beim Verbrennen flusssäure Kieselerde hervorbringe, die indess nur das Product von der Zersetzung des eingemengten Salzes durch die beim Verbrennen entstehende Hitze war. Dieses Salz kann jedoch vollkommen ausgewaschen werden, wiewohl dies nur langsam zu bewirken ist. b) Das eben genannte schwer lösliche Salz, welches in großer Menge mit Leichtigkeit erhalten werden kann, wenn man wässrige Fluorkieselwasserstoffsäure mit Kali sättigt, wird wohl ausgewaschen und bei strenger, jedoch nicht zum Glühen reichender Hitze getrocknet, und dann mit  $\frac{8}{10}$  bis  $\frac{9}{10}$  seines Gewichts Kalium in einer Röhre von Eisen oder Glas vermengt (Platin wird davon sehr angegriffen), indem man das Kalium damit schmilzt und mit einem Eisendrahte sehr innig damit umrührt. Die Masse wird hierauf über einer Spirituslampe erhitzt, wobei sie, noch ehe sie von außen zu glühen angefangen hat, auf einmal glühend wird. Das Kalium verbrennt auf Kosten der Kieselerde und erzeugt eine leberbraune, zusammenhängende Masse, welche ein Gemenge von Fluorkalium und Kieselkalium ist, und womit noch ein unzersetzter Antheil des angewandten Salzes vermengt sein kann. Man bringt sie in kaltes Wasser, wobei eine starke Entwicklung von Wasserstoffgas entsteht, die bald aufhört. Sie wird durch die Zersetzung von Kieselkalium durch



das Wasser verursacht, indem sich das Kalium zu Kali oxydirt und der Kiesel sich abscheidet. Sobald das Aufbrausen beendet und die Flüssigkeit klar geworden ist, wird sie abgegossen. Sie ist alkalisch von gebildetem Kali. Es wird frisches Wasser aufgegossen. Weder dieses, noch das zuerst aufgegossene Wasser, darf warm sein, weil das freie Alkali mit Hilfe von Wärme die Oxydation und Auflösung des Kiesels bewirkt. Hierauf wird dieser mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, als dieses noch etwas auszieht. Obgleich das erste Waschwasser alkalisch ist, so werden die letzteren sauer, so dass sie Lackmuspapier röthen. Die Ursache hiervon ist die Auflösung des unzersetzten, schwer löslichen Salzes, welches die Eigenschaft hat, Lackmuspapier zu röthen. — Je weniger Kalium man nimmt, um so mehr hat man von diesem Salze auszuwaschen und um so langsamer geht das Auswaschen vor sich. Um den Fluorkiesel in 10 Th. Salz zu zersetzen, sind 7 Th. Kalium nöthig, man muss aber noch etwas mehr zusetzen, welches sich mit dem Kiesel verbinden soll. Nimmt man einen grossen Ueberschuss von Kalium; so wird ein Kieselkalium gebildet, welches sich ganz und gar im Wasser auflöst.

Noch eine andere Darstellungsweise des Kiesels, die der vorhergehenden vielleicht vorzuziehen sein möchte, ist folgende: In der Mitte einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase bläst man eine Kugel aus, und legt in diese Kalium; auf das Kalium tropft man ein wenig Chlorkiesel, eine Flüssigkeit, deren Bereitung weiter unten angegeben ist, und fügt dann an das eine Ende der Röhre eine kleine Retorte voll Chlorkiesel, den man zum Sieden erwärmt. Das Kalium wird unterdessen über einer kleinen Lampe erhitzt, wodurch der auf demselben befindliche Chlorkiesel gasförmig entweicht und aus dem Apparate die Luft austreibt. Sobald das Kalium trocken geworden ist, entzündet es sich und verbrennt auf Kosten des Chlorkieselgases, welches man nun rasch aus der Retorte zuströmen lässt. Zuletzt erhitzt man die Masse in der Kugel bis zum Glühen im Chlorkieselgas. Nach dem Erkalten treibt man allen Chlorkiesel durch einen Strom von trockner Luft aus der gelinde erwärmten Kugel aus, und löst alsdann die Masse in Wasser auf, welches das gebildete Chlorkalium aufnimmt und den Kiesel ungelöst lässt.

Man kann auch durch Glühen von Kieselerde mit Kalium

Kiesel reduciren, man erhält aber dann nur sehr wenig und unreinen Kiesel. Der größte Theil löst sich mit dem Kalium im Wasser auf, das Waschwasser wird grünlich und der Kiesel ist mit einer unlöslichen Verbindung von Kieselerde und Kali und mit unzersetzter Kieselerde vermengt.

Der Kiesel, so wie er nach dem Auswaschen und Trocknen erhalten wird, ist ein dunkelbraunes Pulver, das dem Bor so ähnlich ist, dass man sie wohl schwerlich dem Aeußern nach von einander unterscheiden kann. Indess ist es doch etwas dunkler an Farbe und brauner. Er ist ein Nichtleiter der Elektrizität; ob er durch Reiben elektrisch werden kann, konnte nicht ausgemittelt werden. Er färbt stark ab, so dass er sich im trockenen Zustande an Finger und alles, was er berührt, stark anhängt. Er kann nicht geschmolzen werden und hat mit der Kohle und dem Bor die Eigenschaft gemein, bei einer höhern Temperatur einen andern allotropischen Zustand anzunehmen, wobei er zusammenschrumpft, dichter, schwerer und an Farbe dunkler wird. Er verändert seine Eigenschaften in bedeutendem Grade als Kohle und Bor, so dass ich den Kiesel, vor und nach Einwirkung einer höhern Temperatur, besonders beschreiben muss, wobei ich mich ähnlicher Zeichen wie beim Schwefel und Kohlenstoff bedienen werde.

*Kiesel vor dem Erhitzen, Sia*, ist an der Luft ziemlich leicht entzündlich und brennt mit großer Lebhaftigkeit. Dabei verbrennt jedoch nicht mehr als ungefähr  $\frac{1}{3}$ , das Uebrige wird von der neugebildeten Kieselerde geschützt. Der auf diese Art verbrannte Kiesel hat wenig seine Farbe verändert, er ist nur etwas heller geworden. In Sauerstoffgas brennt er mit noch größerer Lebhaftigkeit; aber auch dann bleiben bis zu  $\frac{3}{5}$  vom Kiesel unverbrannt. Bei der Verbrennung in Sauerstoffgas wird, selbst wenn der Kiesel zuvor im luftleeren Raume bis nahe zum Glühen erhitzt worden war, und also kein Wasser mehr enthalten kann, eine Portion Wasser gebildet, und es wird auf dem verbrennenden Kiesel eine schwache, blaue Flamme sichtbar. Es geht hieraus hervor, dass er etwas Wasserstoff enthält, welcher sich, wenn das Kieselkalium vom Wasser zersetzt wird, mit dem Kiesel statt des Kaliums verbindet. Weder von Schwefelsäure, noch Salpetersäure, und auch nicht von einem Gemenge von Salpetersäure mit Chlor-

wasserstoffsäure, wird er, selbst nicht, wenn diese damit gekocht werden, aufgelöst oder oxydirt. Dagegen wird er mit Entwicklung von Wasserstoffgas, und selbst in der Kälte, von liquider Fluorwasserstoffsäure und von einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali mit Hülfe der Wärme aufgelöst.

*Kiesel nach dem Erhitzen*, Siß, z. B. solcher, welcher erhalten wird, wenn Kiesel gebrannt hat und die gebildete Kieselerde mit Fluorwasserstoffsäure ausgezogen wird, ist dunkelchocoladebraun, sinkt in concentrirter Schwefelsäure unter, ist sowohl an der Luft als in Sauerstoffgas vollkommen unentzündlich, wird nicht in der Löthrohrflamme verändert, nicht wenn auf ihn im glühenden Zustande chloresures Kali gestreut wird, und verbrennt nicht, wenn er mit Salpeter zum gelinden Glühen erhitzt wird. Fluorwasserstoffsäure und eine Auflösung von kaustischem Kali wirken, selbst im Kochen, nicht darauf; er wird aber äußerst leicht von einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure, unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas, aufgelöst. Man kann den Kiesel in diesem Zustande erhalten, ohne ihn der Verbrennung zu unterwerfen, wenn Kiesel in einem kleinen bedeckten Platintiegel, der mehr als zur Hälfte damit angefüllt sein muss, zuerst sehr langsam und mit aufgelegtem Deckel erhitzt wird, wobei zuerst der Wasserstoff durch den Luftwechsel, welcher zwischen dem Deckel des Tiegels stattfindet, verbrennt und dann bis zum vollen Weißglühen erhitzt wird, das eine Weile anhalten kann. Hierauf zieht man die, den Kiesel verunreinigende Kieselerde mittelst Fluorwasserstoffsäure aus, und es bleibt dann nach dem Auswaschen der Kiesel rein zurück. Wird der Kiesel nach einer solchen Glühung mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, so überzieht sich die Flüssigkeit mit einer glänzenden Haut, die jeden herausfallenden Tropfen umgiebt. Diese Haut besteht aus Kiesel, welcher sich über die Oberfläche der Flüssigkeit ausbreitet, und wenn man sie wegnimmt, so bildet sich bei der geringsten Bewegung sogleich wieder eine neue. Wird Kiesel auf ein Filter genommen und gewaschen, so bleibt nach dem Trocknen viel davon auf dem Papiere hängen, was man wieder erhalten kann, wenn das Papier zu Asche verbrannt und die Asche zuerst mit Wasser und dann mit Fluorwasserstoffsäure gewaschen wird.

Das Atom des Kiesels wiegt 277,312 und wird mit Si be-

zeichnet. Der Kiesel hat ein großes Vereinigungsstreben zum *Sauerstoffe*, es wird aber erst bei sehr hoher Temperatur wirksam. Bis jetzt kennen wir davon nur ein einziges Oxyd, die Kiesel-erde, welche, ihrer Eigenschaften wegen, richtiger *Kieselsäure* heißen muss. Um Kiesel vollkommen zu oxydiren, mengt man ihn mit trockenem kohlen-sauren Kali oder Natron und erhitzt das Gemenge. Bei geringen Mengen desselben brennt er auf Kosten der Kohlensäure bei einer Temperatur, welche noch weit unter der Glühhitze liegt, mit großer Lebhaftigkeit ab, es wird Kohlenoxydgas entwickelt, und die übrigbleibende Masse ist von reducirter Kohle schwarz gefärbt. Je mehr man kohlen-saures Alkali anwendet, um so stärkere Hitze ist zur Entzündung erforderlich, und um so schwächer wird die Feuer-erscheinung, so dass, wenn man viel kohlen-saures Alkali genommen hat, gar kein Feuer entsteht, die Masse nicht schwarz, und nur Kohlenoxydgas entwickelt wird. Das Product dieser Verbrennung ist kieselsaures Kali oder Natron. Geschmolzener Salpeter wirkt nicht auf Kiesel, aber beim Glühen entsteht eine geringe und langsame Gasentwicklung, die von einer anfangenden Oxydation des Kiesels herzurühren scheint; setzt man dann etwas wasserfreies kohlen-saures Alkali zu, so ver-pufft der Kiesel sogleich auf Kosten desselben. Diese paradoxe Erscheinung, dass Kiesel, von glühendem salpetersauren Kali umgeben, das mit so großer Heftigkeit den größten Theil der übrigen brennbaren Körper verbrennt, auf Kosten von kohlen-saurem Kali, auf welches so wenige Körper wirken, verbrennt, ist auf folgende Art zu erklären: die Anziehung des Kiesels zum Sauerstoff wird durch die Gegenwart eines Alkali's wirksam, womit sich die Kieselsäure verbinden kann, gleich wie sich das Zink durch die Gegenwart einer Säure, womit sich das Zinkoxyd verbinden kann, auf Kosten des Wassers oxydirt. Die Kohlensäure ist eine so schwache Säure, dass sie nicht die Wirkung des Alkali's in dieser Hinsicht verhindert, und da Kiesel eine viel größere Anziehung zum Sauerstoffe hat, als Kohlenstoff, so oxydirt er sich auf Kosten der Kohlensäure. Die Salpetersäure dagegen ist eine starke Säure, welche durchaus diese Wirkung des Alkali's im Salpeter auf den Kiesel verhindert, dessen Anziehung zum Sauerstoffe bei dieser Temperatur noch unwirksam ist. Erhitzt man aber das Gemenge von Kiesel und Salpeter zum vollen Weiß-

glühen, so verbrennt es mit ungewöhnlicher Heftigkeit, auf Kosten der Salpetersäure. Der Kiesel verbrennt auch mit Feuererscheinung auf Kosten des Wassers, welches in den geschmolzenen kaustischen Alkalien enthalten ist; er verändert aber weder die Borsäure noch das borsaurer Natron, wenn er damit geschmolzen wird. Die Kieselsäure besteht aus 48,02 Kiesel und 51,98 Sauerstoff, was 1 At. Kiesel und 3 At. Sauerstoff ausmacht. Ihr Atom wiegt 577,312. Ich werde bei Beschreibung der Kieselsäure zeigen, dass sie zwei ungleiche isomerische Zustände hat, welche den beiden allotropischen Modificationen des Kiesels zu entsprechen scheinen.

*Schwefelkiesel.* Wird Kiesel bis zum Weisglühen in Schwefelgas erhitzt, so entzündet er sich und brennt mit einem rothen Feuer, und dies geschieht auch mit solchem, welcher sich nicht mehr in Sauerstoffgas entzünden lässt. Die Verbindung geht, wie die mit Sauerstoff, nur unvollständig vor sich, und ein Theil wird von dem schon verbrannten vor weiterer Verbrennung geschützt. War die Verbrennung vollständig, so erhält man eine weisse, erdige Masse, welche nicht von trockener Luft verändert, und auch beim Glühen nur langsam unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt wird. Von Wasser wird sie dagegen sehr schnell zersetzt. Die geringste Feuchtigkeit in der Luft entwickelt daraus den Geruch von Schwefelwasserstoffgas, und in Wasser geworfen, wird sie vollständig mit starker Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Die Kieselsäure, welche sonst in Wasser unauflöslich ist, erhält sich nun aufgelöst. Es setzt sich kein Schwefel ab, woraus also hervorgeht, dass der Kiesel gerade so viel Wasserstoff entwickelt, als nöthig ist, um mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff zu bilden. Der Schwefelkiesel besteht folglich aus 1 Atom Kiesel und 3 At. Schwefel, d. h. in 100 Theilen aus 30 Th. Kiesel und 70 Th. Schwefel. Sein Atom wiegt 880, 807. Der mit Schwefel nicht vollkommen gesättigte Kiesel hat eine aschgraue Farbe, verhält sich aber im Uebrigen wie der vorige, mit dem Unterschiede, dass er bei der Auflösung im Wasser den noch freien Kiesel ungelöst zurücklässt.

Mit *Phosphor* konnte Kiesel noch nicht verbunden werden.

*Chlorkiesel.* Wird Kiesel in einem Strome von Chlorgas erhitzt, so entzündet er sich und brennt. Wird das über den Kiesel gegangene Gas in eine abgekühlte Vorlage geleitet, so

wird Chlorkiesel als eine gelbliche Flüssigkeit condensirt, deren Farbe jedoch von absorbirtem Chlorgase herzurühren scheint. Mit geringeren Umständen und in Menge erhält man diese Verbindung, wenn man fein zertheilte Kieselsäure mit Kohlenpulver und Oel zu einem steifen Teig anmacht, die Masse in einem verdeckten Tiegel verkohlt und darauf in kleine Stücke zerbricht, welche man in eine Porcellanröhre legt, durch die man aus einem damit verbundenen Entwicklungsapparat durch Chlorcalcium getrocknetes Chlorgas leitet. Während des Durchströmens des Chlorgases wird die Porcellanröhre zum Glühen erhitzt, die Kohle vereinigt sich alsdann mit dem Sauerstoff der Kieselsäure zu Kohlenoxyd, und das Chlor mit dem Kiesel zu Chlorkiesel. Beide werden in eine künstlich abgekühlte Vorlage geleitet, worin sich der Chlorkiesel verdichtet, während das Kohlenoxydgas entweicht. Der so angesammelte Chlorkiesel enthält überschüssiges Chlor aufgelöst, von dem man ihn durch Schütteln mit Quecksilber befreiet, dem man ohne Gefahr etwas Kalium zusetzen kann. Sobald er nicht mehr nach Chlorgas riecht, unterwirft man ihn nochmals einer Destillation.

Der Chlorkiesel ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit; sie kocht bei  $+50^{\circ}$ , nach Serullas. Sie hat einen sauren, stechenden Geruch, der, wie das Cyangas, die Schleimhaut der Nase und die Augen reizt; sie raucht stark an der Luft, von deren Feuchtigkeit sie in Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure zersetzt wird. Sie röthet ein Stück eingetauchtes Lackmuspapier noch weit über der eingetauchten Stelle. In Wasser getropft, fließt sie oben auf; großentheils wird sie davon aufgelöst, setzt aber doch etwas Kieselsäure gallertförmig ab. Wird ein Tropfen Chlorkiesel von einem Tropfen Wasser berührt, so fließt ersterer um letztern herum, es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäuregas und der Wassertropfen gelatinirt von Kieselsäure. Kalium wird davon nicht verändert; werden sie aber zusammen erhitzt, so verwandelt sich die Flüssigkeit in Gas, worin sich das Kalium, wenn es eine höhere Temperatur erlangt hat, entzündet und verbrennt; man erhält Kieselkalium und Chlorkalium. Wenn Kiesel in Chlorgas verbrennt, so bleibt die Kieselsäure, womit er verunreinigt sein konnte, zurück. Ist der Kiesel rein und das Chlorgas frei von atmosphärischer Luft, so bleibt kein Rückstand. Der Chlorkiesel besteht aus 17,3 Kiesel

und 82,7 Chlor, oder aus 1 Atom Kiesel und 3 Doppelatomen Chlor =  $\text{SiCl}_3$ . Sein Atomgewicht ist = 1605,266. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist nach Dumas = 5,939. Berechnet man das specifische Gewicht des Kiesels in Gasform nach seinem Atomgewicht, so erhält man 3,06485. In diesem Gas ist 1 Volum Kieselgas mit 6 Volumen Chlorgas verbunden, und wenn sich diese 7 Volumen bei der Vereinigung auf 3 Volumen, d. h. auf das halbe Volum des Chlorgases, condensiren, so wird das hiernach berechnete specifische Gewicht des Chlorkieselgases = 5,90223.

*Bromkiesel.* Wenn man dampfförmiges Brom über ein glühendes Gemenge von Kohle und Kieselsäure leitet, so entsteht Bromkiesel, welche Verbindung zuerst von Serullas dargestellt worden ist. Das Brom wirkt hierbei weniger kräftig als das Chlor. Man bedient sich daher zum Glühen der Masse lieber einer engen und langen Porcellanröhre, um das Uebergehen eines zu großen Ueberschusses von Brom zu vermeiden. Ueberschüssige Kohle dagegen veranlasst die Bildung von ein wenig Bromkohlenstoff. Der auf diese Weise erhaltene Bromkiesel bildet ein gelbes Liquidum, welches mit Quecksilber gut umgeschüttelt und destillirt werden muss. Bei diesem Schütteln erwärmt er sich und verdickt sich zu einem Magma, welches jedoch bei der Destillation dem größten Theil nach als farbloser, dünnflüssiger Bromkiesel übergeht, während in der Retorte das Bromquecksilber zurückbleibt.

Der Bromkiesel ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum, welches zwischen  $-12^\circ$  und  $-15^\circ$  fest wird. Sein Geruch hat etwas Aetherartiges, was von beigemischtem Bromkohlenstoff herrührt. Sein Kochpunkt liegt zwischen  $+148$  und  $150^\circ$ . Er sinkt in Schwefelsäure unter. Zu Wasser verhält er sich wie der Chlorkiesel. Auch die Schwefelsäure wird davon zersetzt, indem sich Kieselsäure und schweflige Säure bilden und Brom frei wird. Kalium entzündet sich darin bei ganz gelinder Erwärmung, unter Explosion der Masse. Er besteht aus 1 Atom Kiesel und 3 Doppelatomen Brom,  $\text{Si Br}_3$ , und enthält in 100 Theilen 25,34 Kiesel und 74,66 Brom. Sein Atomgewicht ist 3212,23.

Eine Verbindung von Kiesel mit *Jod* ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

*Fluorkiesel.* Kiesel verbindet sich mit Fluor, wenn er in

Berührung mit Fluorwasserstoffsäure kommt. Man erhält diese Verbindung in Gestalt eines nicht coërciblen Gases, wenn Flusspath (ein Mineral, welches aus Fluor und Calcium besteht) mit Schwefelsäure und Kieselsäure gemengt und das Gemenge erhitzt wird. Das Gas fängt man über Quecksilber auf. Es hat, wie das Fluorborgas, Charaktere einer Säure, und soll unter diesen näher beschrieben werden.

*Kohlenstoffkiesel.* Wird Kiesel mit solchem Kalium reducirt, welches durch Glühen von kohlen saurem Kali mit Kohle erhalten und nur durch Schmelzen gereinigt worden ist, so bekommt man ein Gemenge von Kiesel mit Kohlenstoffkiesel. Er ist etwas dunkler als gewöhnlicher Kiesel und giebt beim Verbrennen kohlen saures Gas. Der Kohlenstoffkiesel ist so zusammengesetzt, dass die Kieselsäure, welche gebildet wird, ebenso viel wiegt, wie der Kohlenstoffkiesel vor der Verbrennung wog, woraus hervorgeht, dass der Kohlenstoffkiesel aus 1 Atom Kiesel und 4 Atomen Kohlenstoff besteht, deren letzteren Gewicht beinahe ebenso viel beträgt, wie das von 3 Atomen Sauerstoff. Der unverbrannte Theil wird dabei immer kohlefreier Kiesel.

Der Kiesel verbindet sich auch mit den Metallen, aber nur, wenn in dem Augenblicke, in dem er frei wird (im *status nascens*), ein Metall zu seiner Aufnahme gegenwärtig ist. Einmal isolirt, verbindet er sich nicht mehr mit ihnen. Platin z. B. ist einer von denjenigen Körpern, welche sich sehr begierig mit Kiesel verbinden; aber Kiesel kann ohne Nachtheil in einem Platintiegel bis zum stärksten Weißglühen erhitzt werden. Wird dagegen der Kiesel in einem Platintiegel reducirt, so verbindet sich das Platin bis tief in seine Masse mit Kiesel.

---

Bevor ich zu der ausführlichen Beschreibung der Oxyde und Säuren der Metalloide übergehe, will ich hier einen problematischen Grundstoff, das Ozon, ferner den aus Stickstoff und Kohlenstoff zusammengesetzten Salzbilder, das Cyan, und endlich das Gemenge von Gasen, welches die Atmosphäre unserer Erde bildet, abhandeln.



## , O z o n.

Es ist eine allgemein bekannte Sache, dass, wenn bei Versuchen mit starker Frictions-Elektricität eine Spitze einen im Dunkeln leuchtenden Büschel ausstrahlt, im geringen Abstand davon ein Geruch empfunden wird, der an den Geruch des Phosphors erinnert, wenn dieser in der Luft raucht und leuchtet. Derselbe Geruch wird auch nach einem starken Schläge von einer elektrischen Batterie bemerkt, so wie auch in größeren Räumen, z. B. in Kirchen, nach dem Einschlagen des Blitzes. Die Ursache dieses Geruchs ist unbekannt und noch wenig der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Schönbein hat eine solche Untersuchung vorgenommen, und hat gezeigt, dass derselbe Geruch dem Wasser mitgetheilt werden kann, wenn dieses der zersetzenden Einwirkung eines stärkern hydroelektrischen Apparats, besonders des von Grove erfundenen, mittelst Drähten von Platin oder Gold ausgesetzt wird. Sowohl das Wasser, als auch die dabei entwickelten Gase haben dann diesen Geruch, und sie behalten ihn lange Zeit, wenn sie in wohl verschließbaren Gläser eingeschlossen werden. Er beruht also auf etwas Materiellem, und er hat nicht in einer zufälligen Reizung der Geruchsnerve durch die Elektricität seinen Grund.

Keine anderen Metalle, als Platin und Gold, bringen ihn hervor. Er wird in reinem Wasser weniger reichlich entwickelt, als in einem Wasser, welches durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, chemisch reine (d. h. hier von salpetriger Säure und Salzsäure freie) Salpetersäure, schwefelsaures Natron, phosphorsaures oder salpetersaures Kali leitend gemacht worden ist. Aber er kommt nicht in einem Wasser hervor, welches Haloidsalze aufgelöst enthält, auch nicht, wenn das Wasser niedrigere Säurestufen oder Oxydulsalze, die sich leicht höher oxydiren, enthält. Ist die Flüssigkeit so vertheilt, dass die elektropositive Portion davon getrennt ist von der elektronegativen, so befindet sich der riechende Stoff nur in der Flüssigkeit um den positiven Draht, oder in dem von diesem entwickelten Sauerstoffgas, aber nicht in der Flüssigkeit um den negativen Leiter, oder in dem von diesem entwickelten Wasserstoffgas. Hieraus scheint also zu folgen, dass der riechende Stoff den elektronegativen Körpern angehört, und dass er

durch den elektrischen Strom von einem elektropositiven Körper, mit dem er in geruchlosem Zustande verbunden war, abgeschieden worden ist. Schönbein hat bei diesen Versuchen keinen andern elektropositiven Körper abgeschieden gefunden, als Wasserstoff. Wird die riechende Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße erwärmt, so verschwindet der Geruch, aber er kommt beim Erkalten wieder hervor. In der Wärme wird der riechende Stoff nicht entwickelt, weder von Gold, noch von Platin.

Die Ursache, warum keine andere Metalle, als Gold und Platin, den riechenden Stoff hervorbringen, scheint darin zu liegen, dass die übrigen sich damit verbinden. Aus demselben Grunde können ihn auch nicht die Körper, welche sich höher oxydiren, entwickeln, weil er da in Verbindung bleibt. Vielleicht geschieht dasselbe mit Haloidsalzen, deren Salzbilder entweder leichter abgeschieden werden, oder sich nach der Abscheidung mit dem neuen Körper verbinden. In einer Lösung von Kalihydrat wird er zuweilen erhalten, aber nicht immer. Ein Gemenge von Schwefelsäure und der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge Wassers ist für seine Darstellung am sichersten, wiewohl er zuweilen auch daraus nicht entwickelt wird.

Sauerstoffgas, welches den riechenden Stoff abgedunstet enthält, verliert sehr schnell den Geruch, wenn man in die Flasche einige Tropfen Quecksilber oder Kohle, Zink, Eisen, Zinn, Blei, Arsenik, Wismuth oder Antimon, alle in fein vertheiltem Zustande, bringt und diese Körper damit schüttelt. Es ist wahrscheinlich, dass er von diesen Körpern absorbirt wird und dass er damit in Verbindung tritt. Eisen und Kohlenpulver wirken am schnellsten. Langsamer wird der Geruch durch Oxydulsalze zerstört. Hält man einige Augenblicke ein vollkommen reines, trockenes und kaltes Blech von Gold oder Platin in das riechende Sauerstoffgas, so hat das Blech die Eigenschaft bekommen, gegen anderes reines Gold oder Platin einen hydroelektrischen Strom zu erregen, in welchem das in das Gas gehaltene Metall das elektropositive Element ist. Der Strom dauert jedoch nicht lange Zeit. Wird aber das Metall nicht sogleich angewandt, sondern nur in der Luft gelassen, so gehen einige Stunden darauf hin, ehe diese Eigenschaft verschwunden ist. Im Wasserstoffgas verschwindet sie augenblicklich, und das Sauerstoffgas, welches vorher durch Schüt-

teln mit Eisen oder Kohlenpulver von dem riechenden Stoff befreit worden ist, hat das Vermögen sie hervorzubringen verloren.

Da ein ganz gleich beschaffenes Verhalten stattfindet, wenn diese Metalle einen Augenblick in eine Atmosphäre, die Chlor oder Brom enthält, gebracht werden, so ist Schönbein dadurch zu einer Vermuthung über die Ursache dieser Erscheinungen geführt worden, dass nämlich das Wasser in der Natur eine sehr geringe Einmischung von einem zusammengesetzten Körper enthalte, worin der Wasserstoff wahrscheinlich verbunden sei mit einem muthmaßlich einfachen Körper, der in die Klasse der Salzbilder gehöre, und welcher im isolirten Zustande den Geruch besitzt, der durch Elektricität hervorgebracht wird. Aus diesem Grunde schlägt er vor, den neuen Körper, im Fall er sich bestätigen sollte, Ozon, von  $\omega$ , ich rieche, zu nennen. Er hofft, dass es ihm bei fortgesetzten Versuchen glücken werde, diesen Körper in größerer Menge aufzusammeln und er glaubt, dass er sich vielleicht am besten in Quecksilber auffangen lasse.

### Cyan.

Dieser merkwürdige Körper ist 1814 von Gay-Lussac entdeckt und untersucht worden. Er nannte ihn *Cyanogene* (von  $\chi\acute{\alpha}\nu\epsilon\omicron\varsigma$ , blau), weil er mit Eisen das Berlinerblau erzeugt, welcher Name im Deutschen zu Cyan abgekürzt worden ist. Später zeigte Johnston, dass das Cyan einen andern isomerischen Zustand hat, in seinen Eigenschaften bedeutend davon verschieden; diese andere Modification hat er *Paracyan* genannt. Während das Cyan ein gasförmiger Körper ist, ist das Paracyan feuerbeständig.

Um Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse, worin sie Cyan bilden, verbunden zu erhalten, vermengt man getrocknete thierische Materien, z. B. getrocknetes Blut, Horn, Klauen u. dergl., mit kohlensaurem Kali und glüht sie zusammen, bis alle flüchtigen Theile ausgetrieben sind. Hierbei wird das Kali von der Kohle zu Kalium reducirt und ein anderer Theil Kohle bildet mit dem Stickstoff Cyan, welches sich mit dem Kalium zu Cyankalium verbindet, bei dessen Beschreibung weiter unten die Einzelheiten dieser Operation angeführt werden.

Vom Kalium kann das Cyan durch doppelte Zersetzung, wie man es nennt, auf andere Metalle übertragen werden. Gewöhnlich überträgt man es zuerst auf Eisen, mit dem es das Berlinerblau giebt, eine im Handel allgemein vorkommende Malerfarbe. Will man Cyan in isolirter Form haben, so überträgt man es vom Berlinerblau auf Quecksilber auf die Weise, dass man Quecksilberoxyd mit Berlinerblau und Wasser digerirt, wobei sich das Eisen mit dem Sauerstoffe des Oxydes zu Eisenoxyd, und das Quecksilber mit dem Cyan zu Cyanquecksilber verbindet, welches sich im Wasser auflöst und hierauf beim Verdampfen des Wassers in Krystallen erhalten wird. Um diese Verbindung vollkommen rein zu erhalten, muss man indess einige Vorsichtsmafsregeln beobachten, die ich bei der Beschreibung des Cyanquecksilbers auseinandersetzen will.

Das Cyan erhält man aus reinem, vollkommen trockenem Cyanquecksilber, indem man es in einer kleinen Glasretorte über einer Spirituslampe erhitzt. Durch die Hitze werden Cyan und Quecksilber von einander getrennt, gleichwie Sauerstoff und Quecksilber beim Erhitzen von Quecksilberoxyd. Das Quecksilber nimmt Metallform an, und das Cyan geht als Gas weg und kann aufgefangen werden. Da es in Wasser löslich ist, so muss man es über Quecksilber auffangen. Ist das Cyanquecksilber, dessen man sich bedient, entweder feucht oder enthält es Quecksilberoxyd (mit welchem es sich chemisch verbinden kann), so erhält man ein durch Kohlensäuregas und Cyanwasserstoffgas sehr verunreinigtes Cyangas. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, so findet man das Quecksilber gewöhnlich in der Wölbung oder dem Halse der Retorte metallisch angesammelt. Auf dem Boden der Retorte sollte nun eigentlich nichts mehr sein; aber gewöhnlich bleibt eine kohleartige Materie zurück; sie ist aber nicht reine Kohle, sondern besteht aus Paracyan.

Das Cyangas gehört zu der Klasse gasförmiger Körper, welche wir coërcible nennen. Bei dem Drucke von  $3\frac{2}{3}$  bis 4 Atmosphären wird es zu einem farblosen Liquidum condensirt, welches sich ohne Druck bei  $-18^{\circ}$  flüssig erhält, und welches das Licht weniger bricht als Wasser. Sein spec. Gewicht ist ungefähr 0,9, es schwimmt also auf Wasser, wovon es nicht in bedeutendem Grade aufgelöst zu werden scheint. Flüssiges Cyan wird am leichtesten erhalten, wenn man in eine in einen Winkel gebogene und an dem einen Ende ver-

schlossene Glasröhre Cyanquecksilber legt und dann das offene Ende zuschmilzt. Hierauf erhitzt man das Ende, wo das Cyanquecksilber liegt, über einer Spirituslampe und kühlt das andere ab, wobei das Cyan condensirt wird. Oeffnet man dann die Röhre, so verdampft das Cyan schnell unter Kälte-Erzeugung, aber ohne Explosion.

Das Cyangas ist farblos, hat einen starken, durchdringenden, schwer zu beschreibenden Geruch, der einen eigenen stechenden Reiz im vordern Theile der Nase und ein eigenes Gefühl in den Augen hervorbringt. Sein specifisches Gewicht ist 1,8064. In Glas- oder Porcellangefäßen kann es eine sehr hohe Temperatur ertragen, ohne zersetzt zu werden. Wasser nimmt davon  $4\frac{1}{2}$ mal und Alkohol bis 23mal (nach Johnston 40mal) sein Volumen auf. Beide Auflösungen färben sich allmählig braun und setzen eine schwarze oder schwarzbraune Materie ab. Es ist auch in Aether und Terpenthinöl auflöslich. Vom elektrischen Funken wird es, nach Davy's Versuchen, allmählig zersetzt, unter Absatz von Kohle und ohne Volumen-Veränderung. Ueber weißglühendes Eisen geleitet, wird es ebenfalls zersetzt, es wird Stickgas frei und Kohle setzt sich auf das Eisen ab. Es kann entzündet werden und brennt dann mit bläulicher, mit Purpurroth gemengter Flamme. Mit Sauerstoffgas gemengt, wird es durch den elektrischen Funken entzündet und explodirt dann in verschlossenen Gefäßen sehr heftig. Cyangas und Sauerstoffgas, mit einander vermengt, verbinden sich nicht, nach Wöhler's Versuchen, in Berührung mit Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur; wird aber heifser, jedoch nicht glühender Platinschwamm in einen Strom von Cyangas in atmosphärischer Luft gebracht, so fängt der Schwamm an zu glühen, was so lange dauert, als er noch mit Cyan in Berührung ist. Wird Cyangas über ein glühendes Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd, geleitet, so wird es in ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Stickgas verwandelt, wovon ersteres dem Volumen nach gerade zweimal so viel beträgt als letzteres. Da das Kohlensäuregas die Hälfte von seinem Volumen Kohlenstoff enthält, so besteht das Cyangas aus einem Volumen gasförmigen Kohlenstoffs und einem Volumen Stickgas. Aus dem specifischen Gewichte des Gases findet man, dass diese zu einem Volumen condensirt sind. Dem Gewichte nach besteht es in 100 Theilen aus 45,906 Kohlenstoff und 54,094 Stickstoff. Das hiernach berechnete

specifische Gewicht des Cyangases ist, wie bereits oben angeführt wurde, = 1,80645.

Das Atomgewicht des Cyans ist 163,638. Am richtigsten wäre es, dasselbe mit NC zu bezeichnen, dem Zeichen für die Atome des Kohlenstoffs und Stickstoffs; allein es ist bequemer, ein eigenes Zeichen dafür zu gebrauchen, wozu wir Cy wählen wollen. Gleich den einfachen Salzbildern verbindet es sich mit anderen Körpern vorzugsweise nach Doppelatomen. Cy wiegt 327,276 und enthält 2 Atome Kohlenstoff und 2 At. Stickstoff.

Das Cyan wird auf nassem Wege von oxydirenden Flüssigkeiten zersetzt, z. B. schwefelsaures Manganoxyd wird zu Manganoxydulsalz reducirt, wobei das Gas in ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Stickgas verwandelt wird. Auflösungen von Alkalien und alkalischen Erden zersetzen es ebenfalls, indem sie es aufnehmen, und bekommen davon eine braune Farbe.

Das Cyan gehört zu der Klasse von Körpern, welche wir Salzbilder nennen. Es verbindet sich zwar nicht unmittelbar mit den meisten Metallen, weil seine Affinitäten nur schwach sind, aber einmal mit ihnen vereinigt, ist die Verbindung ein Salz. Wird Kalium in Cyangas erhitzt, so entzündet es sich und brennt, und die Verbindung ist Cyankalium, gleichwie das Product der Verbrennung des Kaliums in Chlorgas Chlorkalium ist. Beide sind in Wasser lösliche Salze, und das Cyanquecksilber, welches zur Darstellung des Cyans angewandt wird, hat so viele Aehnlichkeit mit den Salzen, welche das Oxyd des Quecksilbers bildet, dass man es lange für ein solches hielt. Erhitzt man Platin, Gold oder Kupfer in Cyangas, so zeigen sie selbst in der Glühhitze keine Wirkung darauf; allein durch Austauschung können sie auf nassem Wege mit Cyan verbunden werden, wie ich später zeigen werde.

Das *Paracyan* ist der kohleähnliche Körper, welcher bei der Bereitung des Cyangases aus Cyanquecksilber in der Retorte zurückbleibt. Johnston giebt an, dass er in größerer Quantität erhalten werde, wenn man den schwarzbraunen Körper, welcher sich aus einer gesättigten Lösung des Cyangases in Alkohol bei der Zersetzung des erstern, oder aus einer Auflösung der Cyanwasserstoffsäure in Wasser allmählig absetzt, gut austrocknet und in einer Retorte einer allmählig bis zum Glühen gesteigerten Hitze aussetzt. Dabei bildet sich ein

wenig kohlen-saures Ammoniak und eine Spur von Wasser, die sich in der Hitze verflüchtigen, während das Paracyan in der Retorte zurückbleibt.

S. Brown hat eine andere Bereitungsmethode angegeben. Man legt Cyanquecksilber in ein Rohr von Eisen, welches an einem Ende verschlossen ist, und in dessen offenes Ende ein Deckel dicht eingeschraubt werden kann, der mit einem kurzen und ein Paar Linien weiten Ableitungsrohr versehen ist, welches mit Gypsbrei ausgefüllt wird, den man nach dem Erstarren völlig austrocknen lässt. Das eiserne Rohr wird zwischen glühenden Kohlen bis zum Braunrothglühen erhitzt und in dieser Temperatur erhalten. Der Gyps verliert dabei sein chemisch gebundenes Wasser und wird dadurch porös. Durch seine Poren erhalten dann die flüchtigen Stoffe einen so sparsamen Ausgang, dass die Zersetzung des Cyanquecksilbers unter einem sehr hohen Druck geschieht, wodurch das Cyan feuerbeständig und in Paracyan verwandelt werden soll, während das Quecksilber durch die Poren des Gypses herausdringt. Wenn dann das Entweichen von Quecksilber ganz aufgehört hat, so lässt man das Rohr erkalten und nimmt das Paracyan heraus\*).

H. Thaulow giebt folgende Bereitungsmethode des Paracyans an: Man erhitzt getrocknetes Cyansilber in einer Retorte. Durch die Hitze wird es dabei zersetzt unter Entweichen von Cyangas, und zuletzt durchfährt die ganze Masse ein Feuer-Phänomen, so dass es aussieht, als fange sie für einen Augenblick Feuer. Dann ist die Hälfte des Cyans aus dem Cyansilber weggegangen und der Rückstand in Paracyansilber verwandelt. Das Feuer-Phänomen, welches sich dabei zeigt, findet bei dem Uebergange des Cyans in Paracyan statt und ist von derselben Beschaffenheit, wie schon p. 15. oben angeführt worden ist. Die Verbindungen des Cyans mit den eigentlichen Metallen gehen nämlich nach Thaulow's Ver-

\*) Brown hat darüber angegeben, dass, wenn man es in einem Gefäße, welches dem Stickgase einen Ausgang gestattet, ohne dass ein Luftwechsel stattfinden kann, der Weissglühhitze aussetzt, dasselbe zusammenschumpfe, dass Stickstoff daraus weggehe und dass zuletzt eine braunschwarze, zusammengebackene Masse zurückbleibe, die nach dem Erkalten nicht Kohle, sondern Kiesel sei. Die Metamorphose dieser Kohle in das Radical der Kieselsäure ist jedoch bis jetzt keinem andern Chemiker geglückt.

suchen bei einer gewissen Temperatur unter Feuererscheinung in Paracyanverbindungen über, nachdem sie vorher einen Theil ihres Cyans in Gasform abgegeben haben\*). Aber die Verbindungen des Cyans mit den metallischen Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden behalten in höherer Temperatur ihr Cyan unverändert. — Nach dieser Veränderung verträgt das Cyansilber die stärkste Hitze ohne sich noch weiter zu verändern. Es ist dann eine bleigrau und halbmetallisch aussehende Masse. Verdünnte Salpetersäure löst das Silber daraus größtentheils auf, mit Zurücklassung von silberhaltigem Paracyan in Gestalt eines braunen, erdigen Körpers, den man gut auswäscht, trocknet und in concentrirter reiner Schwefelsäure auflöst. Tropft man diese geklärte braune Lösung in kaltes Wasser und rührt sie damit um, so fällt das Paracyan nach einer Weile zu Boden, und lässt die darüber stehende Flüssigkeit farblos zurück. Man nimmt es dann auf ein Filtrum, wäscht es mit Wasser aus, so lange das Durchgehende noch Spuren von Silber und Schwefelsäure enthält, und trocknet es. In diesem Zustande bildet das Paracyan braune, erdige Klumpen, die sich leicht zu einem braunen Pulver reiben lassen.

Das nach einer der zuerst angeführten Methoden hervorgebrachte, kohleähnliche Paracyan besitzt eine viel dunklere Farbe, die sich aber beim Zerreiben zu feinem Pulver ebenfalls in diese braune umändert. Das Paracyan ist weder schmelzbar, noch flüchtig. In offener Luft bis zum Glühen erhitzt, lässt es sich verbrennen, jedoch nur sehr schwierig. Johnston giebt an, dass sich dabei im Anfange nur Kohlensäuregas bilde, bis die Hälfte des Kohlenstoffs weggebrannt ist, worauf eine Verbindung von 1 Atom Kohlenstoff und 2 At. Stickstoff = CN übrig bleibe, die viel schwieriger verbrennt und mit chloresurem Kali erhitzt, gleiche Volumen Kohlensäuregas und Stickgas liefere, während das Paracyan 2 Volumen Kohlensäuregas gegen 1 Volum Stickgas bildet. Die Eigenschaften dieses Kohlenstickstoffs sind durchaus nicht untersucht.

Die Eigenschaften des Paracyans sind noch wenig studirt und deshalb größtentheils noch unbekannt. Durch die von Thau

\*) Das in diesem Falle stattfindende Feuer-Phänomen ist schon längst bekannt gewesen, aber man hielt das dabei entstandene Product für eine Verbindung von Kohlenstoff mit dem Metall, bis Thaulow darlegte, dass es eine Paracyanverbindung ist.



low bestätigten Angaben Johnston's wissen wir, dass es von concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure aufgelöst und aus beiden letzteren durch Wasser wieder gefällt wird. Es löst sich auch in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien, wenn man deren concentrirte Auflösung damit digerirt, aber dabei gehen aller Wahrscheinlichkeit nach chemische Umsetzungen vor sich, die man noch nicht kennt.

Das Paracyan eröffnet ein schönes Feld der Untersuchung. Es sind seine Verbindungen mit Wasserstoff, Schwefel und Phosphor darzustellen, und die Eigenschaften derselben zu untersuchen; so wie auch sein Verhalten zu Salz-bildern und Metallen, wenn man es damit in hohen Temperaturen behandelt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es in den Metallverbindungen enthalten ist, welche wir bis jetzt nur als Kohlenstoff enthaltend betrachtet haben, z. B. im Stahl. Es ist nämlich bekannt, dass die Schmiede das Stabeisen an der Oberfläche dadurch in Stahl verwandeln, dass sie dasselbe mit wollenen Lappen umwickelt glühen, oder dass sie es mit einer Lösung von Blutlaugensalz überstreichen, trocknen und dann mit dem darauf sitzenden dünnen Ueberzuge von Cyankalium und Cyaneisen glühen. Ein genaueres Studium dieses Körpers kann eine reiche Quelle von wichtigen Entdeckungen werden.

Thaulow vermuthet, dass das Paracyan ein nur halb so großes Atomgewicht habe, wie das Cyan, und gründet diese Vermuthung auf den Umstand, dass das Cyansilber bei seiner Verwandlung in Paracyansilber die Hälfte seines Cyans abgibt, so dass das zurückbleibende Paracyansilber =  $Ag + CN$  oder  $2Ag + CN$  ist. Aber dies ist allein kein hinreichender Beweis, weil viele Verbindungen von Salz-bildern mit Metallen durch Wärme so zersetzt werden, dass die Hälfte des Salz-bilders daraus verflüchtigt und die andere Hälfte hernach nicht durch Hitze ausgetrieben wird. Das Paracyanür ist dem Silberoxydul proportional.

Das Gas, welches sich bei der trockenen Destillation des Cyansilbers entwickelt, und dessen Entwicklung aufhört, sobald das Feuer-Phänomen stattgefunden hat, hält Thaulow für eine dritte isomerische Modification der Verbindungsproportion  $CN$ . Die Versuche darüber sind noch nicht hinreichend vervielfältigt worden, um diese Frage mit einiger Sicherheit entscheiden zu können. Ich will inzwischen die Erfahrung an-

führen, auf welche er seine Vermuthung gründet. Das über Quecksilber aufgesammelte Gas ist farblos, riecht stark und verschieden von dem gewöhnlichen Cyangase, reizt Augen und Respirationsorgane wie dieses, aber in einem höhern Grade, und bewirkt, auch wenn nur sehr wenig davon eingeathmet wird, Erbrechen und darauf folgendes Uebelbefinden, was einige Stunden anhält. Das Gas hat dasselbe specifische Gewicht und dieselbe Zusammensetzung, wie Cyangas, so wie auch dieselbe Brennbarkeit. Bei  $-4^{\circ}$  condensirt es sich ohne erhöhten Druck zu einem wasserklaren, leichtflüssigen Liquidum, und es erhält sich darauf bei  $0^{\circ}$  flüssig und zeigt wenig vermehrte Tension. Es wird vollkommen von Wasser aufgenommen, welches bei  $+15^{\circ}$  sein vierfaches Volumen davon absorbirt. Die Lösung röthet Lackmuspapier und setzt bald Paracyan ab, worauf es den Geruch des gewöhnlichen Cyangases bekommt. Kalium und Natrium verbrennen in diesem Gas zu Salzen, die sich leicht in Wasser lösen und in dieser Lösung sehr schnell zersetzen. Von einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali wird das Gas sehr schnell aufgelöst, unter augenblicklicher Fällung von Paracyan. Wird das Gas von einer verdünnten Kalilösung absorbirt, so nimmt die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe an, ohne dass sich etwas daraus absetzt. Sättigt man dann die alkalische Flüssigkeit genau mit Salpetersäure, so giebt sie mit Eisenoxydsalzen keinen blauen Niederschlag. Dasselbe ist auch der Fall mit der Lösung des Salzes, welches durch Verbrennung von Kalium in dem Gase erhalten wird. Die Niederschläge, welche dieses Salz in den Lösungen der Salze von Bleioxyd und Silberoxyd hervorbringt, sind, besonders der von dem letztern, leichter in Salpetersäure löslich, als gewöhnliches Cyansilber.

Wenn sich die Verschiedenheit der Eigenschaften zwischen diesem Gase und dem Cyangase bestätigen sollte, so würde die darin enthaltene isomerische Modification von Cyan *Metacyan* genannt werden können; die drei verschiedenen Arten könnten dann durch die Symbole  $\text{Cy}\alpha$  (Cyan),  $\text{Cy}\beta$  (Paracyan) und  $\text{Cy}\gamma$  (Metacyan) bezeichnet werden. Dem Paracyan hat man das Symbol  $\text{pCy}$  gegeben. Das erstere stimmt mehr mit der Bedeutung der Symbole für den allotropischen Zustand der einfachen Körper überein.

Das Cyan lässt sich nur auf Umwegen mit Sauerstoff vereinigen. Es bildet damit zwei isomerische Säuren, die Cyan-

säure und die Knallsäure, welche aus 1 Aequivalent Cyan und 1 Atom Sauerstoff =  $CyO$  zusammengesetzt sind, und nach Johnston soll das Paracyan eine Säure bilden, die aus 2 Aequivalenten Cyan und 1 Atom Sauerstoff besteht, und welche er Paracyansäure genannt hat. Sie sollen unter den Säuren abgehandelt werden.

Mit *Wasserstoffgas* verbindet sich das Cyan weder durch Druck, noch durch den elektrischen Funken; werden aber Cyanmetalle mit einer Säure behandelt, so oxydirt sich das Metall auf Kosten des Wassers, und das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoff. Die Verbindung wird *Blausäure*, *Cyanwasserstoffsäure* genannt, und ist ein sehr flüchtiges Liquidum, dessen nähere Beschreibung unter den Wasserstoffsäuren folgt.

Millon hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass es eine Verbindung des Cyans mit *Stickstoff* gebe, welche den Verbindungen der einfachen Salzbilder damit entspreche. Er übergoss Chlorstickstoff mit einer mäfsig concentrirten Lösung von Cyankalium. Sie zersetzten sich wechselseitig mit schwacher Gasentwicklung. Als er dann ein Stück Phosphor mit diesem Gas, nachdem er es sich mit Luft hatte vermischen lassen, in Berührung brachte, entzündete es den Phosphor, gleichwie es durch den mit Luft gemengten Chlorstickstoff geschieht, und wenn er ein wenig Phosphor nahe über die Flüssigkeit hielt, so dass er von dem aufsteigenden Gas getroffen wurde, entstand eine Explosion, die das Gefäß zerschlug. Aber nichts beweist, dass das beobachtete Verhalten nicht auch die Folge von unzersetztem Chlorstickstoff gewesen ist. Wenn eine solche Verbindung existirt, so würde sie =  $CN^2$  sein.

*Phosphorcyan*. Cenedella hat angegeben, dass Cyanphosphor hervorgebracht werden kann, wenn 20 Gran Cyanquecksilber mit 5 Gran Phosphor gemengt und vorsichtig in einem Glasrohr mit einer kleinen Vorlage erhitzt werden. Die Operation ist gefährlich und die Masse explodirt leicht. Glückt sie aber, so sammelt sich in der Vorlage ein weifses Sublimat ohne bestimmte Form, welches in der Luft sowohl nach Cyan als auch nach Phosphor riecht, und sehr flüchtig ist, so dass es in dem Gefäße, worin es aufbewahrt wird, von einer Stelle leicht auf eine andere sublimirt werden kann. Trocken röthet es nicht Lackmuspapier, im feuchten Zustande aber augenblicklich. Von Wasser wird es vollkommen als phosphorige

Säure und Cyanwasserstoffsäure aufgelöst, und es besteht also aus  $\text{PCy}^3$ . Es kann mit mehr Phosphor verbunden werden, und dann ist es gelb und pulverförmig; es ist an der Luft entzündbar und verbrennt mit grüner Flamme. In Wasser löst es sich mit starker Wärmeentwicklung und setzt dabei Phosphor ab. Mit Kalium vereinigt es sich ruhig. Die Verbindung ist in Wasser löslich, wobei Cyanwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas entwickelt werden, indem sich in der Flüssigkeit phosphorsaures Kali bildet.

Das Cyan verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel, und alle diese Verbindungen sind Salzbilder; sie können aber nicht durch Erhitzung des Schwefels mit Cyangas gebildet werden. Man bekommt sie aber in Verbindung mit Kalium, wenn Schwefelkalium auf Cyangas einwirkt, oder Cyankalium mit Schwefel geschmolzen wird. Bei den Wasserstoffsäuren folgt darüber das Nähere.

Gleichwie sich die einfachen Salzbilder unter einander vereinigen, verbindet sich auch das Cyan mit ihnen. Die daraus entspringenden Körper sind alle mehr oder weniger giftig, und bei ihrer Darstellung hat man daher mit Vorsicht zu verfahren.

*Chlorcyan.* Das Chlor verbindet sich mit dem Cyan. Auf verschiedenen Wegen kann man drei verschiedene Verbindungen erhalten, von denen die erste bei mittlerer Lufttemperatur ein leicht coërcibeles Gas, die zweite dagegen ein ölarziger und die dritte ein fester Körper ist. Die letztere ist von Serullas entdeckt worden, dem man auch die bestimmtere Kenntniss der erstern zu danken hat. Er nahm anfangs in der festen Verbindung einen doppelt so grossen Chlorgehalt an, als in der gasförmigen, allein später fand er, dass der Chlorgehalt in beiden gleich ist, dass sie also isomerische Modificationen einer und derselben Zusammensetzungsart sind.

Das flüchtige Chlorcyan hatte schon Berthollet beobachtet, welcher dasselbe oxydirte Blausäure nannte. Gay-Lussac zeigte später, dass es aus gleichen Volumen Chlor und Cyan bestehe, und seine Darstellungsweise, so wie mehrere seiner Eigenschaften sind nachher von Serullas beschrieben worden. Um es darzustellen, verfährt man folgendermassen: Man füllt eine grosse Glasflasche mit Chlorgas und schüttet alsdann gepulvertes und feuchtes Cyanquecksilber hin-

ein, und zwar  $1\frac{1}{2}$  Gramm auf jede 10 Cubikzoll Gas. Nachdem man die Flasche verschlossen hat, lässt man sie 10 bis 12 Stunden lang an einem dunkeln Orte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das Chlor mit dem Quecksilber und mit dem Cyan verbunden, und das entstandene gasförmige Chlorcyan nimmt nun die Stelle des Chlorgases ein. Alsdann kühlt man die Flasche künstlich bis unter  $-18^{\circ}$  ab, bei welcher Temperatur das Chlorcyan sich verdichtet und feste Gestalt annimmt. Nun füllt man die Flasche mit Quecksilber an, welches ebenfalls bis unter  $-18^{\circ}$  abgekühlt sein muss, versieht sie mittelst eines durchbohrten Korkes mit einer Gasleitungsröhre und verbindet diese, wie Fig. 13. Taf. I., mit einem mit Chlorcalciumstücken gefüllten Rohr, durch welches das aus der Flasche sich entwickelnde Gas hindurchstreichen muss. Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist, lässt man das Quecksilber sich allmählig erwärmen, wobei das Chlorcyan wieder gasförmig wird und in der Quecksilberwanne aufgefangen werden kann. Indem es durch das Chlorcalcium geht, wird es vom Wasser befreit. Das Füllen der Flasche mit kaltem Quecksilber hat zum Zweck, sowohl die atmosphärische Luft als das überschüssige Chlorgas auszutreiben.

Serullas hat späterhin diese Darstellungs-Methode in der Art vereinfacht, dass er, nachdem das Chlorcyangas bis zur Krystallisation abgekühlt worden ist, etwas Wasser hinzugeist, so dass es ungefähr  $\frac{1}{25}$  oder etwas mehr vom ursprünglichen Volumen des Chlorcyangases beträgt. Dadurch schmelzen die Krystalle und lösen sich auf. Diese Flüssigkeit wird nun aus einer kleinen Retorte destillirt und die Gase durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, welche zur Aufnahme des Wassers eine kleine Erweiterung hat, in eine künstlich abgekühlte Flasche geleitet. Bei gelindem Erwärmen der Retorte entweicht das Gas mit Aufbrausen, wird durch das Chlorcalcium vom Wasser befreit, und verdichtet sich in der abgekühlten Flasche zu einer Flüssigkeit, die bald erstarrt. Wird die Flasche gut verschlossen und der Pfropf festgebunden, so lässt sich auf diese Weise das Chlorcyan aufbewahren; man kann sie aber nicht öffnen, ohne dass der ganze Inhalt mit Explosion entweicht, wenn man sie nicht zuvor unter  $-12^{\circ}$  abgekühlt hat. Gießt man vor dem Verschließen ganz wenig Wasser hinein, so wird die Masse weniger flüchtig und scheidet

det sich in zwei Lagen, von denen die eine ein mit Chlorcyan gesättigtes Wasser ist, und die andere schwerere, eine chemische Verbindung von Wasser mit Chlorcyan zu sein scheint. Die Flasche kann nun bei gewöhnlicher Lufttemperatur ohne großen Verlust geöffnet werden.

Das Chlorcyan ist ein sehr coërcibeles Gas. Es ist farblos, besitzt einen unerträglich heftigen Geruch, reizt die Augen zum Thränen und verursacht auf von Epidermis entblößten Stellen der Haut Schmerzen. Bei  $-18^{\circ}$  condensirt es sich und krystallisirt in langen prismatischen Nadeln, die bei dieser Temperatur so gut wie geruchlos sind. Bei  $-15^{\circ}$  schmilzt es und wird liquid; bei  $-12^{\circ}$  siedet es; bei  $+20^{\circ}$  braucht es einen Druck von vier Atmosphären, um sich zu condensiren, und bildet dann ein farbloses, klares Liquidum. Lässt man Chlorcyangas in eine, an dem einen Ende zugeschmolzene und an dem offenen Ende etwas ausgezogene Glasröhre treten, indem man das offene Ende in ein mit diesem Gase angefülltes Gefäß taucht und dabei die Röhre selbst bis unter  $-20^{\circ}$  abkühlt, so verdichtet sich das Gas darin und man kann sie nun zuschmelzen. Wenn man sie alsdann erwärmt, erhält man das Chlorcyan, zufolge des von ihm selbst ausgeübten Druckes, in liquider Gestalt. — Wasser absorbirt sein 25faches Volumen von diesem Gas; beim Kochen entweicht es wieder daraus, ohne eine Veränderung erlitten zu haben. Die Auflösung röthet nicht Lackmus und fällt nicht die Silbersalze; sie lässt sich ohne Zersetzung lange aufbewahren. Alkohol absorbirt sein 100-, und Aether sein 50faches Volumen Chlorcyangas. Von den Salzbasen wird es zersetzt, unter Zerstörung des Cyans. Das Chlorcyangas hat die Eigenschaft, die Eisenoxydulsalze grün zu färben. Zur Hervorbringung dieser Reaction bringt man Chlorcyan in eine Eisenoxydul-Auflösung, und fügt alsdann etwas Alkali hinzu. Letzteres darf man nicht vorher zusetzen, weil sonst das Chlorcyan zersetzt wird. Dasselbe besteht in 100 Theilen aus 57,493 Chlor und 42,507 Cyan, nämlich aus gleichen Volumen seiner Bestandtheile, in Gasform ohne Condensation, und hat 2,12444 spec. Gewicht.

Setzt man bei der Bereitung des Chlorcyans die Flasche dem Sonnenlichte aus, so bildet sich eine von der eben beschriebenen verschiedene Verbindung. Diese ist nicht gasförmig, sondern ein ölastiges, gelbes, schweres Liquidum. Am

besten erhält man es, wenn man, unter gleichzeitigem Einfluss eines starken Sonnenlichts, eine concentrirte Auflösung von Cyanquecksilber der Einwirkung von Chlorgas aussetzt, wobei es sich unter der Flüssigkeit ansammelt. Dieser gelbe, öartige Körper besitzt den Geruch des Chlorcyans; in Wasser ist er unlöslich, aber löslich in Alkohol. Gießt man in die letztere Auflösung Wasser, so schlägt sich ein krystallinischer, campherartiger Körper nieder, indem der öartige Körper zersetzt wird, und es entwickelt sich ein Gasgemenge, welches aus  $\frac{3}{4}$  Stickgas und  $\frac{1}{4}$  Kohlensäuregas besteht. Auch Wasser allein, ohne Alkohol, bewirkt dieselbe Veränderung, jedoch viel langsamer. Die Natur dieses öartigen Körpers ist noch wenig ausgemittelt. Er entsteht auch, wenn man ein Gemenge von feuchtem Chlorgas mit feuchtem Chlorcyangas dem Sonnenlicht aussetzt; allein alsdann bildet sich noch ein anderer fester und harter Körper, der einen aromatischen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol ist, und dessen Zusammensetzung man nicht kennt. Setzt man ein feuchtes Gemenge von Cyanwasserstoffgas und überschüssigem Chlorgas dem Sonnenlicht aus, so bildet sich ebenfalls ein anderer fester, in Wasser unlöslicher Körper, der unangenehm riecht, an der Luft Chlorwasserstoffsäure ausdunstet, und dessen Zusammensetzung ebenso wenig bekannt ist.

Nach Serullas scheint es eine Verbindung von Chlorkohlenstoff mit Chlorwasserstoff zu geben, die entsteht, wenn man das oben beschriebene, gelbe, öartige Chlorcyan mit Chlorcalcium und fein gepulvertem kohlensauren Kalk destillirt. Unter lebhaftem Aufbrausen entwickelt sich ein farbloses, öartiges Liquidum, und zuletzt sublimirt sich Chlorkohlenstoff. Destillirt man ersteres nochmals, so hinterlässt es vorr neuem eine kleine Menge Chlorkohlenstoff, und ist nun rein. Es ist klar und farblos. Es hat einen sauren, stechenden Geruch und einen süßlichen Geschmack. In Wasser ist es unlöslich; auf Papier macht es einen wieder schnell verschwindenden Fettleck; von alkalischen Auflösungen wird es nicht, oder nur außerordentlich langsam zersetzt.

Das feste Chlorcyan ist von Serullas entdeckt worden, der es *Cyanchlorid* nannte. Um es darzustellen, leitet man in eine Flasche von etwas mehr als 1 Litre Inhalt wohl getrocknetes Chlorgas, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist,

und schüttet dann einen Gramm wasserfreie Cyanwasserstoffsäure hinein. Nachdem man die Flasche verschlossen hat, setzt man sie einige Tage lang dem Sonnenlicht aus. Das Chlor verwandelt sich unterdessen in Chlorwasserstoffsäuregas und auf der innern Fläche des Gefäßes setzt sich das Chlorcyan in Krystallen an. Eine zu große Menge Cyanwasserstoffsäure veranlasst die Entstehung einer dunkelrothen, talgartigen Masse, welche von einer größeren Menge Chlor in Chlorcyan verwandelt wird. Durch Einblasen von trockener Luft treibt man aus der Flasche das Chlorwasserstoffsäuregas aus; alsdann bringt man ein wenig Wasser und kleine Glasstückchen hinein und reibt damit durch Schütteln das Chlorcyan von den Wänden ab. Man nimmt es heraus, trocknet es und destillirt es. Es stellt einen weissen, in Nadeln krystallisirten Körper dar. Es besitzt einen scharfen, dabei mäuseartigen Geruch und einen schwachen Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 1,32. Bei  $+ 140^{\circ}$  schmilzt es zu einem klaren Liquidum und bei  $+ 190^{\circ}$  sublimirt es sich. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist 6,39 nach Bineau. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; von kochendem wird es zersetzt. Aether und Alkohol lösen dasselbe auf; von Wasser wird es aus diesen Auflösungen niedergeschlagen. Es ist sehr giftig. Es besteht, wie das flüchtige, aus einem Atom Cyan und einem Atom Chlor =  $CyCl$ , aber es hat ein dreimal größeres specifisches Gewicht in Gasform, so dass es auf jedes Volumen von seinem Gas  $1\frac{1}{2}$  Volumen Cyangas und  $1\frac{1}{2}$  Vol. Chlorgas enthält, condensirt von 3 auf 1 Volumen, während dagegen das gasförmige auf jedes Volumen von seinem Gas nur  $\frac{1}{2}$  Volumen von jedem seiner Bestandtheile enthält, verbunden ohne alle Condensation. Bei dieser Gelegenheit verdient es bemerkt zu werden, dass wenn die drei ungleichen isomerischen Zustände, welche im Vorhergehenden bei dem Cyan angeführt worden sind, wirklich existiren, so können die drei Cyanverbindungen jede ein verschiedenes Cyan enthalten.

*Cyanamid*, von Liebig entdeckt. Wird Chlorcyan mit Ammoniak übergossen und gelinde damit erwärmt, so verwandelt es sich in ein glanzloses Pulver, welches in geringem Grade in kochendem Wasser löslich ist, woraus es beim Erkalten in weissen Flocken niederfällt. Es entsteht auch ohne Gegenwart von Wasser, wenn man Chlorcyan trockenem Am-



moniakgas aussetzt. Unter Wärmeentwicklung bildet sich ein weißes Pulver, aus welchem Wasser den Salmiak auszieht. Für sich erhitzt, giebt dieser Körper ein krystallinisches Sublimat, welches den ganzen Chlorgehalt enthält, und hinterlässt eine gelbe Substanz, die bei höherer Temperatur verfliegt, indem sie sich in Cyangas und Stickgas auflöst. Von heissem kaustischen Kali wird sie schwierig und unter Entwicklung von Ammoniak aufgelöst. Wird die Lösung mit Essigsäure gesättigt, so schlägt sich ein anderer noch nicht untersuchter Körper nieder. Zufolge einer Analyse, auf die jedoch Liebig keinen großen Werth legt, da die Umstände keine vollständige Untersuchung dieses Gegenstandes gestatteten, bestand jene Substanz aus  $\text{Cl} + 6\text{C} + 10\text{N} + 8\text{H}$ . Vereinigt man allen Kohlenstoff mit Stickstoff zu Cyan, so bleiben  $2\text{NH}^2$  oder 2 Doppelatome von dem Körper zurück, den man als einen Bestandtheil der Amide betrachtet, dem zufolge Liebig jenen Körper *Cyanamid* nennt. Es scheint mir aber noch viel zu frühe zu sein, diesen Körper mit einem rationellen Namen zu belegen. Wir wissen durchaus noch nicht, ob es in der Natur der Salzbilder liegt, sich mit  $\text{NH}^2$  verbinden zu können. Allein dies auch zugegeben und angenommen, dass der fragliche Körper z. B.  $3\text{Cy} + 2\text{NH}^2$  mit 1 At. Chlor verbunden enthielte, oder was wohl wahrscheinlicher wäre, eine Verbindung von  $2\text{CyNH}^2 + \text{CyCl}$  wäre, so müsste doch in dem rationellen Namen die Chlorverbindung ausgedrückt werden.

*Bromcyan.* Man erhält es, nach Serullas, wenn man in einer kleinen tubulirten Retorte auf 2 Theile Cyanquecksilber 1 Th. Brom gießt. Die Einwirkung ist mit so großer Wärme-Entwicklung verbunden, dass man, um nicht zu viel Brom zu verlieren, die Retorte in einem Gemenge von Eis und Salz abgekühlt erhalten muss. Sobald man keine rothen Dämpfe mehr sieht, fügt man an die Retorte eine trockene Flasche, legt diese in eine Kälte-Mischung, und erwärmt den Inhalt der Retorte. Das Bromcyan geht alsdann über und setzt sich in der Flasche in Gestalt farbloser, würfelförmiger Krystalle ab. Es besitzt einen sehr heftigen Geruch, wird bei  $+ 15^\circ$  gasförmig, und ist sowohl in Wasser als Alkohol leicht löslich. Bineau giebt an, dass es nicht so flüchtig ist, wie Serullas angegeben hat, sondern dass sein Siedepunkt über  $+ 40^\circ$  liegt. Durch Verbrennung giebt das Gas nach seinen

Versuchen ein dem seinigen gleiches Volumen Kohlensäuregas. Es besteht dann, wie das gasförmige Chlorcyan, aus 1 Volumen Cyangas und 1 Volumen Bromgas ohne Condensation, =  $\text{CyBr}$ , und sein spezifisches Gewicht in Gasform ist = 3,607. Von den Salzbasen wird es, gleich dem Chlorcyan, zersetzt, und bildet damit ein Bromür und ein cyansaures Salz.

*Jodcyan.* Man erhält es, nach Wöhler, wenn man ein Gemenge von Jod mit Cyanquecksilber, oder besser Cyansilber, gelinde erwärmt. Wackenroder bereitet es in einem etwas weiten und an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr, dessen anderes Ende, nachdem man ein sehr inniges Gemenge von  $1\frac{1}{2}$  Gramm Cyanquecksilber und 3 Grammen Jod hinein geschüttet hat, in eine feine Spitze ausgezogen wird, worauf man das Rohr vor der Lampe in einen rechten Winkel biegt. Dann wird der Theil des Rohrs, welcher das Gemenge enthält, in ein Oelbad so eingesetzt, dass der leere Schenkel horizontal heraussteht und kalt erhalten werden kann. Das Oel in dem Bade wird bis zu  $+ 135^\circ$  erhitzt und in dieser Temperatur 2 Stunden lang erhalten. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das Jodcyan in den horizontalen Schenkel sublimirt, und in dem verticalen ist Quecksilberjodid zurückgeblieben. Wünscht man das Präparat längere Zeit aufzubewahren, so zieht man das Rohr nahe an der Biegung vor der Lampe ab, und schmilzt die ausgezogenen Spitzen zu. Das Jodcyan sublimirt sich in Gestalt einer zarten, aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Wolle. Es hat einen eigenen, die Augen zum Thränen reizenden Geruch und einen eigenen beissenden Geschmack. In Wasser ist es leicht löslich; die Auflösung reagirt nicht auf Stärke. Auch wird es von Aether, Alkohol und flüchtigen Oelen gelöst. Mit Kali giebt es Cyankalium und jodsaureres Kali. Mit Quecksilber bildet seine Auflösung Jodquecksilber, unter Entwicklung von Cyangas. Mit Schwefelwasserstoffgas giebt sie Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure und sich abscheidenden Schwefel. Nach Serullas besteht das Jodcyan aus 82,8 Jod und 17,2 Cyan, oder aus gleichen Volumen Jod und Cyan =  $\text{Cyl}$ .

Es giebt noch eine Verbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, welche ebenfalls die Rolle eines Salzbilders spielt. Sie ist von Liebig entdeckt worden, der ihr den Namen

*Mellon* gegeben hat. Sie besteht aus 6 Atomen Kohlenstoff und 4 Aequivalenten Stickstoff. Ihre Bildung hängt mit der Geschichte des Schwefelcyans so nahe zusammen, dass ich ihre Beschreibung erst bei diesem Körper folgen lassen will.

---

### Die atmosphärische Luft.

Unter *Atmosphäre* oder *Dunstkreis* unserer Erde verstehen wir eine Schicht von gasförmigen Körpern, welche die Oberfläche der Erdkugel umgiebt und aus solchen Stoffen besteht, denen es an hinlänglicher Cohäsionskraft fehlt, um feste oder tropfbarflüssige Gestalt anzunehmen, und die durch den Einfluss ihrer gebundenen Wärme der Einwirkung der Schwerkraft und anderer mechanischen Kräfte, die sie in festere Gestalt zu versetzen suchen, widerstehen. Die permanenten Gase in der Luft werden blofs durch die Anziehungskraft der Erdmasse zurückgehalten, und würden sich, wenn diese nicht wäre, in das Unendliche ausbreiten. Daher sind sie auch zunächst der Erdoberfläche, wo die Anziehungskraft am stärksten ist, am dichtesten, und nehmen mit der Höhe an Dichtigkeit ab, so dass sie sich endlich in einem luftleeren Raume endigen.

Untersuchungen von Faraday haben es aufser Zweifel gesetzt, dass die gasförmigen Substanzen, bei jedem nach Temperatur und Natur des Körpers verschiedenen Grade von Düntheit, eine horizontale Oberfläche haben. So erheben sich zum Beispiel in einem verschlossenen Gefäfse, worin Schwefelsäure, Quecksilber oder andere wenig flüchtige Substanzen enthalten sind, die Dämpfe dieser Körper nur bis zu einer gewissen Höhe über die Oberfläche der Flüssigkeit, wovon man sich leicht durch Reagentien überzeugen kann, die man in verschiedenen Höhen eingebracht hat. Hängt man in einem langen cylindrischen Gefäfse in verschiedenen Höhen über Quecksilber Goldblätter auf, und lässt den Apparat in Ruhe stehen, so amalgamiren sich die Goldblätter nur bis zu einer

gewissen Höhe und nicht darüber hinaus; bei  $0^\circ$  findet diese Wirkung nur ganz dicht über der Oberfläche des Quecksilbers statt, während sie bei  $+ 10^\circ$  einige Zoll hoch über derselben, und bei  $+ 20^\circ$  schon 10 Zoll hoch bemerkbar ist. Hieraus möchte also hervorgehen, dass die in der Atmosphäre enthaltenen dampfförmigen Körper sich nicht bis zu der Höhe der eigentlichen Luft erheben, sondern ihre horizontale Oberfläche tiefer, als die der letzteren haben.

Ueber die Begrenzung der Atmosphäre ist man lange verschiedener Meinung gewesen. Zwar hatte de Laplace aus den Gravitationsgesetzen zu beweisen gesucht, dass die Atmosphäre sich nicht in's Unendliche erstrecken könne, aber die bündigsten Beweise dafür verdanken wir Wollaston. Wenn der Weltraum mit einer außerordentlich dünnen atmosphärischen Luft erfüllt sein sollte, so müssten die darin befindlichen Weltkörper, jeder rings um sich, einen Theil davon condensiren, der seiner Masse und Attractionskraft proportional wäre, und mithin müssten, in unserm Planetensystem, die Sonne, Jupiter und Saturn mit weit größeren Atmosphären umhüllt sein, als die Erde. Wollaston hat aber, bei dem Durchgang des Planeten Venus durch die Sonnenscheibe, keine solche Refraction beobachten können, wie sie stattfinden müsste, wäre die Sonne von einer gasförmigen, an Dicke zunehmenden Hülle wirklich umgeben. Auch die Beobachtungen der Verfinsterungen der Jupitersmonde zeigen zur Genüge, dass Jupiter mit keiner atmosphärischen Refraction umgeben ist, wodurch also erhellet, dass die Atmosphäre eine Eigenthümlichkeit unserer Erde ist, und daher bestimmte scharfe Grenzen haben muss.

Wie hoch die Atmosphäre hinauf reiche, lässt sich nach dem Barometerstande und nach den bekannten Verdichtungs-Gesetzen berechnen; man nimmt ihre Höhe nach einer Mittelzahl zu  $\frac{9}{10}$  geographischen Meilen an. Ihre Gestalt ist, wie die der Erdkugel, sphäroidisch; aber der durch ihren Aequator gehende Durchmesser ist im Verhältniss gegen ihre Achse weit größer, als es bei der Erde der Fall ist, weil die Erwärmung des mittlern Theils der Erdkugel die Luft hier verdünnt, und zwischen den Wendekreisen einen emporsteigenden Strom bildet, welcher von den Polen aus in gleichem Mafse wieder ersetzt wird.

Die Luft ist von allen Körpern der durchsichtigste, wiewohl ihr doch nicht alles Licht-Absorptions-Vermögen mangelt; die blaue Farbe des Himmels legt dar, dass sie eine gewisse Portion Licht absorbiert, aber theils mit Durchlassung und theils mit Reflection der der absorbierten Portion angehörenden hellblauen Strahlen.

Das absolute Lichtbrechungs-Vermögen der Luft ist: 0,0005891712, und ihr relatives wird zu 1,000 angenommen. Die specifische Wärme nimmt man, bei der Vergleichung mit Gasarten, ebenfalls zu 1,00 an; mit der specifischen Wärme eines gleichen Gewichts Wasser aber verglichen, beträgt sie 0,2669. Bei Verdünnung der Luft wird ihre Wärme-Capacität nach einem noch nicht ausgemittelten Verhältnisse erhöht, was jedoch, so viel man bis jetzt gefunden hat, mit der Verdünnung nicht proportional zu sein scheint.

Die Luft ist höchst elastisch; ihre Elasticität, oder richtiger ihre Ausdehnungs- (Expansions-) Kraft, verhält sich umgekehrt wie ihr Volumen, d. h. das Vermögen der Luft, sich auszudehnen, nimmt in demselben Verhältnisse zu, in welchem ihr Volumen beim Zusammendrücken abnimmt, oder vermindert sich in demselben Mafse, als dieses beim Ausdehnen größer wird. (Mariotte's Gesetz.) — Das Werkzeug, womit man die Veränderungen der Dichtigkeit der Luft misst, heißt ein *Manometer*. — Eine *Luftpumpe* hingegen ist ein Instrument, womit man die Luft aus dazu eingerichteten Gefäßen auspumpen kann. Man kann damit keinen völlig luftleeren Raum hervorbringen, sondern nur die Luft bis in's Unendliche verdünnen. In der Barometerröhre ist das obere leere Ende ein vollkommen luftleerer Raum; man pflegt ihn, nach dem Erfinder des Barometers, die *Torricelli'sche Leere* zu nennen.

*Die Zusammensetzung der Luft.* Die atmosphärische Luft besteht hauptsächlich aus zwei beständigen Gasen, *Sauerstoffgas* und *Stickgas*, aus einem coërcibeln Gase, *Kohlensäuregas*, und einem unbeständigen Gas, *Wassergas*. Aber außerdem kann sie kleine und veränderliche Quantitäten, theils von allen den beständigen Gasen, welche von der Erdoberfläche entwickelt werden, und theils von den unbeständigen Gasen enthalten, welche hier durch Abdunstung gebildet werden. Aber durch ihre Diffusion in den großen Luftmassen werden sie oft für uns unbemerkbar, selbst bei den schärf-

sten Versuchen, die man zur Entdeckung ihrer Gegenwart anstellt.

Die Untersuchung der Zusammensetzung der Luft hat den Namen *Eudiometrie* (Luftgüte-Messung) erhalten, weil sie anfangs hauptsächlich darin bestand, dass man die Größe ihres Gehalts an Sauerstoffgas untersuchte, welche Gasart, wie wir im Vorhergehenden gesehen haben, ein für das Athmen der Thiere unentbehrlicher Bestandtheil der Luft ist. Diese Untersuchung geschieht auf die Weise, dass man aus einem bestimmten Volumen der Luft, gemessen bei genau bestimmter Temperatur und Barometerhöhe, zuerst das Wassergas von gewogenem Chlorcalcium absorbiren lässt, darauf den Kohlensäuregehalt von gewogenem Kalihydrat, und nun den Sauerstoffgasgehalt von einer ebenfalls abgewogenen Quantität eines brennbaren Körpers, der sich mit dem Sauerstoff vereinigt, worauf die aufgenommenen Quantitäten gewogen und ihre Mengen mit dem Volumen des übrig gebliebenen Stickstoffs verglichen werden, nachdem sie durch Rechnung auf Gasvolumen reducirt worden sind. Wie diese Bestimmung ausgeführt wird, soll im letzten Theile, Art. *Eudiometrie*, genauer angegeben werden.

Die eudiometrischen Versuche liessen lange Zeit eine Unsicherheit über den genauen Sauerstoffgasgehalt der Luft, und man hielt anfänglich die Quantität desselben für veränderlich, bis Gay-Lussac darlegte, dass sie in freier Luft unveränderlich ist. Inzwischen fand er ihn, nach den zu seiner Bestimmung angewandten verschiedenen Methoden, zwischen 20 und 22 Procent vom Volumen der Luft variirend. Diese Unsicherheit bestand so lange fort, als man diese Versuche auf die Weise anstellte, dass man das in einem bestimmten Volumen Luft enthaltene Sauerstoffgas durch Phosphor, Schwefelkalium, Wasserstoffgas angezündet durch den elektrischen Funken u. s. w. condensirte und dass man das verschwundene Volumen mit dem dabei übrig gebliebenen verglich, wobei die Messung der an Volumen geringen Luftquantität möglicherweise sehr großen Beobachtungsfehlern unterworfen war, und Versuche mit einer und derselben Luft variirende Resultate gaben. Da führte Brunner eine andere Methode ein, deren ich bereits oben erwähnte und die darin besteht, dass man den Sauerstoff selbst in einer erhöhten Temperatur, wenn es erforderlich ist, absorbiren lässt, seine Quantität dem Gewicht nach bestimmt, und das

Stickgas misst, wobei ein so großes Volumen von der Luft angewandt werden kann, dass sowohl die Messung als auch die Wägung sicher werden, und dass die Beobachtungsfehler Quantitäten entsprechen, die ganz vernachlässigt werden können. Brunner nimmt dazu theils durch Wasserstoffgas reducirtes Eisen und erhitzt dieses in einem langsamen Strom der zu analysirenden Luft, auf die Art, wie bei der Bereitung des Stickgases angeführt wurde, theils so zertheilten Phosphor, dass er an einer großen Anzahl von Punkten mit der Luft in Berührung kommt. Verver wandte nachher Brunner's Methode auf eine große Anzahl von eudiometrischen Untersuchungen an, und bestätigte dabei dessen Resultate. Zuletzt haben Dumas und Boussingault dieselbe Methode angewandt, indem sie sich aber zur Absorption des Sauerstoffgases des mit Wasserstoffgas reducirten Kupfers bedienten, welches sie bis zum gelinden Glühen erhitzten, während die Luft langsam hindurchging. Sie erhielten im Ganzen dieselben Resultate, wie Brunner und Verver. Alle diese Versuche variiren auf 100 Volumentheile einer von Kohlensäuregas und Wassergas befreieten Luft zwischen 20,75 und 20,95 Procent Sauerstoffgas.

Dumas und Boussingault fanden bei 7 Versuchen in 100 Gewichtstheilen Luft als Maximum 23,015 und als Minimum 22,95 Gewichtstheile Sauerstoff. Darnach nehmen sie als Mittelzahl an, dass 100 Gewichtstheile Luft aus 23,01 Proc. Sauerstoff und 76,99 Proc. Stickstoff bestehen. Reducirt man sie nach dem für diese Gase bestimmten specifischen Gewichte auf Volumen, so erhält man:

$$\text{Sauerstoffgas} \quad \frac{23,01}{1,1057} = 20,81$$

$$\text{Stickgas} \quad \frac{76,99}{0,972} = 79,19$$

Für die Richtigkeit dieser Gewichtsquantitäten giebt der Umstand eine Controle, dass sie nach der Reduction auf Volumen gerade 100 liefern, was mit keinem der anderen relativen Gewichte von Sauerstoff und Stickstoff der Fall ist, welche in den schwankenden Resultaten der Versuche erhalten worden sind. Es kann zwar bemerkt werden, dass wenn die von ihnen gefundenen specifischen Gewichte für Sauerstoffgas und Stickgas nicht bis in die letzten Zahlen völlig richtig

sein sollten, was sie auch schwerlich sein möchten, da sie als Mittelzahlen aus mehreren Wägungen abgeleitet wurden, dies eine Aenderung in den oben angeführten relativen Volumen macht; aber diese ist so unbedeutend, dass man das angegebene Volumverhältniss als der Wahrheit am nächsten kommend betrachten kann.

Der Gehalt an *Kohlensäuregas* in der Luft ist sehr gering, und aus diesem Grunde war es schwierig, ihn mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Wie gering dieser Kohlensäuregehalt auch ist, so ist er doch für die Existenz der organischen Natur eine nothwendige Bedingung.

Th. de Saussure glückte es zuerst, den Kohlensäuregas-Gehalt der Luft einigermaßen sicher zu bestimmen, und die Grenzen auszumitteln, innerhalb welcher er veränderlich ist. Die Resultate seiner Versuche sind später nach einer andern und viel bequemern Untersuchungsmethode von Verver bestätigt worden. Nach diesen Versuchen enthalten 10,000 Volumtheile Luft in der Mittelzahl 4,17, als Maximum 5,35 und als Minimum 3,33 Volumtheile Kohlensäuregas. Diese Variationen rühren theils von den Entwicklungen des Kohlensäuregases her, die auf der Erdoberfläche stattfinden, nämlich bei der Verwesung oder Verbrennung kohlenstoffhaltiger Stoffe, bei dem Athmen der Thiere, und bei unterirdischen Kohlensäuregas-Ausströmungen, von denen weiter unten Beispiele angeführt werden sollen, theils auf der andern Seite von der ungleichen Absorption dieses Gases von Pflanzen welche zu verschiedenen Jahreszeiten stattfindet, und theils von der ungleichen Witterung, weil z. B. bei einem anhaltenden Regen viel von diesem Gas aus der Luft aufgelöst und mit dem Regenwasser herabgeführt wird \*).

---

\*) Ich will hier einige sehr interessante Einzelheiten sowohl von de Saussure's als auch von Verver's Versuchen über den Kohlensäuregehalt der Luft anführen. Saussure fand, dass 10000 Volumtheile atmosphärische Luft enthalten nach einer Mittelzahl 4,15 Th. Kohlensäuregas. 5,74 war das Maximum und 3,15 das Minimum in der Gegend von De Saussure's Landgut Chambeisy bei Genf. Regen vermindert den Kohlensäuregehalt der Luft; allein es ist nicht unmittelbar das Herunterfallen des Regens, was hier einwirkt, sondern die Wirkung ist mittelbar und beruht darauf, dass sich bei Durchnässung der Erde der Kohlensäuregehalt der Luft vermindert, und beim Austrocknen vermehrt. Darum ist ein Platz-



Der Gehalt der Luft an *Wassergas* ist unaufhörlichen und sehr rasch auf einander folgenden Veränderungen unterworfen. Auf ihn hat theils die Temperatur der Luft einen wesentlichen

regen, in Folge dessen das Ombrometer stark gefällt wird, zuweilen ganz ohne Wirkung, während bei derselben Wassermenge, wenn sie sich bei einem anhaltenden Landregen ansammelt, eine bedeutende Veränderung beobachtet wird. Während eines trockenen Winters mit Frost und trockener Erde ist der Kohlensäuregasgehalt gröfser, bei Thauwetter geringer. De Saussure fand ihn im Februar zwischen 4,52 und 3,66 variirend; es ist dies natürlicherweise nur ein Beispiel und die Veränderlichkeit niemals constant. Ueber grossen Seen ist der Kohlensäuregehalt geringer, als über dem Lande. Die Abweichung kann bis zu 0,5 auf 10000 gehen, und war nach einer Mittelzahl von 18 vergleichenden Versuchen 0,21, nämlich bei Vergleichung der Luft über dem Genfersee mit der Luft von dem wenig entfernt davon liegenden Chambeisy. Natürlicherweise ist die Verschiedenheit am gröfsten bei ruhigem Wetter. In der Stadt Genf fand De Saussure den Kohlensäuregehalt der Luft, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden Versuchen zwischen Genf und seinem Landgut, um 0,31 Th. auf 10000 Th. Luft vermehrt; aus theoretischen Gründen dürfte auch ein gröfserer Gehalt an viel bewohnten Stellen vermuthet werden. Auf den in dieser Gegend befindlichen sehr hohen Bergen fand er den Kohlensäuregehalt gröfser als auf dem flachen Lande, und auf Bergen wenig verschieden bei Tage und bei Nacht, während er dagegen in der Ebene so variirt, dass er in der Nacht, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden Versuchen, um 0,34 Th., auf 10000 Th. Luft, gröfser ist, als bei Tage. Die Veränderung geschieht gewöhnlich in den ersten Stunden nach Sonnen-Aufgang, und Nachmittags zwischen 4 und 8 Uhr für die Breite von Genf. Zwischen 9 Uhr Morgens und 3 Uhr Nachmittags ist der Kohlensäuregehalt so wenig veränderlich, dass die gefundenen Verschiedenheiten wohl nur Beobachtungsfehler sein mögen. Auch bei feuchter Witterung ist der Kohlensäuregehalt in der Nacht gröfser. Stürme, indem sie dazu beitragen, die kohlenensäurehaltigere Luft der höheren Regionen mit der unteren zu vermischen, tragen dazu bei, den Kohlensäuregehalt zu vermehren; jedoch ist der Unterschied meist nicht grofs und nur aus zahlreichen Beobachtungen zu ersehen. Als Mittelzahl von 17 Vergleichungen fand De Saussure auf 10000 Th. Luft, 0,22 Kohlensäuregas, bei stürmischer Luft mehr als bei ruhiger. Verver fand in 10000 Volumtheilen atmosphärischer Luft, als Mittelzahl von 90 Versuchen, 4,188 Vol. Th. Kohlensäuregas. Das Maximum dieser Versuche war 5,05 und das Minimum 3,57. Der Kohlensäuregehalt war bei Regenwetter immer geringer. Während der Nacht war derselbe gröfser als am Tage, nach einer Mittelzahl um 0,399. Dieser Unterschied war im Juli, wo die Vegetation in ihrem höchsten Flor steht, am gröfsten, er nahm ab während des Septembers und Octobers, und erreichte sein Minimum im November.

Einfluss, indem von ihr die Tension des Wassers, d. h. die Neigung desselben zu verdunsten und das Vermögen seine Gasform zu behalten, abhängt, theils auch die lokalen Mengen des verdunstenden Wassers. Mit derselben Quantität Wassergas, mit der die Luft bei einer niedrigeren Temperatur gesättigt ist, kann sie sich bei einer höhern Temperatur als im hohen Grade trocken verhalten. Der Begriff von trockener und feuchter Luft beruht also auf der Quantität von Wassergas, die sie enthält, verglichen mit ihrer Temperatur, wie ich bei der Abdunstung des Wassers in der Luft zeigen werde.

Verver fand als Mittelzahl von 50 Versuchen in 1000 Volumtheilen Luft 8,47 Vol. Th. Wassergas. Das Maximum war 10,18 und das Minimum 6,1 Vol. Th. Dieses Mittel war jedoch während des Vormittags bis 2 Uhr Nachmittags niedriger, nämlich = 7,97 Vol. Th., und von 2 Uhr Nachmittags bis Abends höher, nämlich = 8,85 Vol. Th. Aber dieses ist großen Verschiedenheiten unterworfen, je nachdem die Länder am Meere oder großen Seen liegen, oder ob sie von größeren Wasserflächen weit entfernt sind, wo der Wassergasgehalt der Luft hauptsächlich von dem abhängt, was ihr durch die Wolken zugeführt wird.

Der Gehalt der Luft an *zufälligen gasförmigen Einmengungen* ist ein höchst wichtiger Gegenstand für Untersuchungen, weil sie, wie höchst gering sie auch sind, doch einen merkbaren schädlichen Einfluss auf lebende organische Wesen ausüben. Man hat z. B. die bekannte Krankheit, die Influenza, bei dem Eintreten eines gewissen Windes entstehen und die Bewohner großer Landstrecken ergreifen sehen, in der Richtung, welche der Wind nahm. Die Malaria der Italiener, welche im Sommer an gewissen Orten herrscht, die Miasmen und der Einfluss sumpfiger Gegenden auf die Gesundheit ihrer Bewohner sind längst bekannte Beweise dafür.

Der erste Versuch, die Gegenwart von solchen fremden gasförmigen Einmengungen in der Luft darzulegen, wurde von De Saussure auf die Weise angestellt, dass er von Kohlen säuregas befreite atmosphärische Luft mit  $\frac{1}{3}$  reinem Wasserstoffgas vermischte und das Gemenge durch einen elektrischen Funken anzündete, wodurch die eingemengten brennbaren gasförmigen Stoffe zugleich mit dem Wasserstoffgase verbrannt wurden. Dabei bildeten sich aus 10,000 Th. Luft 4,7 Th. Koh-

lensäuregas. Diese Frage wurde nachher von Boussingault aufgenommen, welcher getrocknete und kohlenäurefreie atmosphärische Luft über glühendes Kupferoxyd leitete, wodurch er sowohl ein wenig Wasser, als auch Kohlensäure erhielt. Das Wasser, dem er die größte Aufmerksamkeit widmete, entsprach in ungleichen Fällen einem Gehalt an Wasserstoffgas, der von 5 bis 13 Volumtheile auf 100,000 Vol. Th. Luft betrug.

Verver erhielt bei 16 auf dieselbe Weise angestellten Versuchen Wasser und Kohlensäure, von denen das erstere in der Mittelzahl 1,48, im Maximum 2.2 und im Minimum 0,92 Volumtheilen Wasserstoffgas auf 10,000 Vol. Th. Luft entsprach. Die Kohlensäure entsprach in der Mittelzahl 1,44, im Maximum 1,73 und im Minimum 1,04 Theilen gasförmigen Kohlenstoffs. Unglücklicherweise kann man auf diese Weise nicht mehr erfahren, als wie viel Kohlenstoff und Wasserstoff die in der Luft vorkommenden fremden gasförmigen Stoffe enthalten, und selbst nicht immer dieses, da mehrere von diesen Stoffen mit dem Wasser von dem Chlorcalcium und mit dem Kohlensäuregase von dem Kalihydrat oder der Kalkerde, die zur Aufnahme von diesen angewandt werden, condensirt werden können.

Es ist klar, dass alles Kohlenoxydgas, welches bei Verbrennungen gebildet wird, ohne wieder in Kohlensäuregas verwandelt zu werden, dass alles Kohlenwasserstoffgas (Wasserstoffcarburet, Sumpfgas), welches aus mit Wasser durchtränkter Erde sich entwickelt, und dass alle Producte der allmählig vorgehenden Zerstörung organischer Körper, welche abdunsten können, sich der Luft beimengen müssen. Der Geruch entdeckt sie in der Nähe faulender Körper, wenn sie sich noch nicht in der Atmosphäre gleichförmig verbreitet haben, und führen Thiere, die sich von Aas nähren, aus Entfernungen herbei, in welchen sie durch die Geruchsorgane der Menschen nicht mehr wahrgenommen werden können. Wer sich im Sommer aus dem Innern des Landes schnell der Meeresküste nähert, erkennt in ihrer nächsten Nachbarschaft einen eigenthümlichen Geruch, welcher von der Fäulniss der vom Meere am Strande zurückgelassenen Weichthiere herrührt. Oeffnet man auf einer Seefahrt eine mit einer schwachen Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd bis zur Hälfte gefüllte Flasche und stellt sie dann einige Stunden lang auf das Ver-

deck, so sieht man die Flüssigkeit sich allmählig röthen, und nach kürzerer oder längerer Zeit einen geringen schwarzbraunen Niederschlag absetzen, dessen Vermehrung von der, durch die Ausfällung eines Theils vom Silberoxyd, freier werdenden Salpetersäure verhindert wird. Dies rührt von solchen aus dem Meerwasser entwickelten fremden Einmengen gasförmiger Stoffe her, welche sich mit dem Silberoxyd vereinigen und dasselbe zuletzt ausfallen. Viele von diesen Einmengen der Luft werden durch den gemeinschaftlichen, vom Sonnenlicht unterstützten Einfluss des Sauerstoffgases und Wassergases allmählig zerstört, andere werden vom Regenwasser aufgenommen und mit diesem aus der Luft herabgeführt, wie z. B. kohlen-saures Ammoniak; daher findet man auch im Regenwasser sowohl kohlen-saures Ammoniak, als auch organische Stoffe, wiewohl in äußerst geringen Mengen.

Der relative Gehalt der Luft an Sauerstoffgas und Stickgas ist, wie wir bereits gesehen haben, überall, wo sie nicht eingeschlossen ist, unveränderlich, und dies ist eine nothwendige Folge von der Diffusibilität der Gase. Man hat Luft von den Gipfeln höherer Gebirge, aus der freien Atmosphäre in einer Höhe, bis zu welcher man mit Aerostaten kommen kann (ungefähr 28000 Fufs über dem Meeresspiegel), aus Gegenden ungleicher Breiten, aus Zimmern, in welchen Lichter brennen und viele Menschen beisammen sind, z. B. aus Schauspielsälen genommen, und es hat sich gezeigt, dass das relative Verhältniss zwischen Sauerstoffgas und Stickgas darin überall dasselbe war. Die Diffusion der durch Verbrennung oder durch das Athmen der Thiere veränderten Luft geschieht so schnell, auch da, wo nur kleinere Oeffnungen oder nur Ritzen vorhanden sind, dass die Ungleichheit im Sauerstoffgasgehalt, welche durch diese verdorbene Luft entstehen sollte, bei Versuchen in kleinem Mafsstabe angestellt, so gut wie unbemerkbar wird. Dies erregt um so mehr Verwunderung, da die Quantität von Sauerstoffgas, welche in einem Schauspielhause von Tausenden von Menschen und von zahlreichen brennenden Lichtern und Lampen in jedem Augenblick in Kohlensäuregas verwandelt wird, höchst bedeutend ist.

Berechnen wir nun die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft mit Ausschluss der unbekanntem zufälligen Einmengen nach den vorhin angeführten Mittelzahlen ihres Ge-

halts an Kohlensäuregas und Wassergas, so erhält man für 100 Volumtheile:

	Luft mit Wassergas.	Wassersfreie Luft.
Stickgas . . . . .	78,492	79,1570
Sauerstoffgas . . . . .	20,627	20,8013.
Kohlensäuregas . . . . .	0,041	0,0417
Wassergas . . . . .	0,840	— —
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

Aus der mittlern Höhe des Quecksilbers im Barometer, die an der Meeresfläche 76 Centimeter beträgt, lässt sich mit der Kenntniss der Gröfse der Erdoberfläche das Gewicht der ganzen Atmosphäre berechnen, denn sie muss eben so viel wiegen, wie eine die ganze Erdoberfläche bedeckende, 76 Centimeter hohe Schicht von Quecksilber, wobei in der Rechnung vorausgesetzt wird, dass Berge und Thäler ausgeglichen sind. Auf diese Weise findet man, dass jede 1 Pariser Quadratfuß messende Fläche bei mittlerer Barometerhöhe ein Gewicht von  $2216\frac{2}{3}$  Pariser Pfund trägt, das, wenn man die Summe der Quadratfüsse berechnet, welche die Oberfläche der Erde hat, zu einem Gewicht in Centnern hinaufgeht, deren Zahl eine so ungewöhnliche Gröfse ausmacht, dass sie die übersteigt, womit wir Vergleichen anstellen gewohnt sind und sie uns gerade dadurch keinen Begriff von ihrer Gröfse giebt. Auf dieselbe Weise kann man berechnen, wieviel ein jeder von den Bestandtheilen der Luft für sich an Gewicht beträgt. Aber anstatt diese Zahlen anzuführen, welche doch nur Approximationen sein können, kann die Angabe genügen, dass das Kohlensäuregas in der Atmosphäre, welches im Volumen ihre geringste Einmischung ist, nach Liebig's Bemerkung, viele Male mehr Kohlenstoff enthält, als die ungeheure Masse der auf den festen Theilen der Erde und im Meere befindlichen organischen Körper enthalten kann.

*Die Verbrennung in der Luft.* Wenn man brennbare Körper in der atmosphärischen Luft bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so entzünden sie sich und brennen, wobei die Luft ihr Sauerstoffgas verliert und der Stickstoff zurückbleibt, aber gewöhnlich mit gasförmigen Producten der Verbrennung vermischt, und untauglich, das Verbrennen weiter zu unterhalten. Beim Verbrennen bildet die erhitzte und ihres Sauerstoffgases beraubte Luft einen aufwärts steigenden Strom,

und wird fortwährend durch den Zutritt kälterer Luft von unten wieder ersetzt. Ohne diesen Umstand würde das Verbrennen nach wenigen Augenblicken aufhören, sobald nämlich das Sauerstoffgas verzehrt wäre, welches den brennenden Körper zunächst umgiebt. Daher brennt das Feuer schlecht, oder verlöscht gänzlich in solchen Feuerstätten, die wenig Zug haben, d. h. wo die wärmere und stickstoffreichere Luft verhindert ist, mit Leichtigkeit aufzusteigen und der kältern Luft Platz zu machen, die ihren Sauerstoff noch enthält. Je heftiger dagegen der Zug ist, desto schneller geht der Luftwechsel um den brennenden Körper von statten, desto heftiger muss dieser brennen und desto mehr Sauerstoff muss er in jedem Augenblicke verzehren. Daher kann man durch starkes Zublasen den Luftwechsel bis zu solchem Grade erhöhen, dass der brennende Körper in einer gegebenen Zeit mit so viel Sauerstoff in Berührung kommt, als ob er in reinem Sauerstoffgas verbrannt wäre. Deshalb wird die Hitze in unseren Herden durch Blasebälge, in unseren Windöfen durch Zug vermehrt, und die Kenntniss, Feuerstätten und Oefen zu bauen, beruht hauptsächlich darauf, sie so anzulegen, dass die erhitzte Luft so ungehindert und schnell, wie möglich, aufsteigen kann.

Ich habe schon oben erwähnt, worin das Verbrennen besteht, und werde hier nur noch einige Worte über die Erscheinungen sagen, welche das Feuer in der atmosphärischen Luft begleiten. Die Körper verbrennen mit oder ohne Flamme. Das Letztere ist der Fall bei solchen Körpern, welche sich nicht verflüchtigen können; das Erstere bei solchen, aus welchen sich bei höherer Temperatur gasförmige Theile entwickeln; die Flamme aber ist nichts anderes, als dieses Gas, welches verbrennt. Der Unterschied zwischen einem Körper, der beim Brennen blofs glüht, und einem andern, welcher Flamme giebt, besteht also darin, dass im erstern Falle ein feuerbeständiger Körper, im letztern aber nur ein entwickeltes Gas brennt. Daher brennen z. B. Kohle und Eisen ohne Flamme; das Zink aber, welches ein flüchtiges Metall ist, brennt mit Flamme, weil es nicht der geschmolzene oder flüssige Theil desselben ist, welcher brennt, sondern der durch die Hitze in Gas verwandelte.

Wenn die Kohle bei höherer Temperatur in einem unvoll-

kommenen Luftzuge brennt, giebt selbst diese eine kleine blaue, oder in gröfseren Massen eine lichtrothe schwache Flamme; dieses kommt daher, dass die Kohle, beim Zutritt von wenig Sauerstoffgas, in eine brennbare Gasart, das Kohlenoxydgas, dessen schon erwähnt worden, verwandelt wird, welches beim Verbrennen eine Flamme bildet. Gasarten, welche für sich selbst brennen, geben leichte, isolirte Flammen, wie ich im Vorhergehenden, bei den Versuchen mit dem Wasserstoffgase und seinen verschiedenen Verbindungen, gezeigt habe. Die Flamme ist oft verschieden gefärbt; von Zink und Phosphor ist sie weifs, von Schwefel blau, von Kupfer grün u. s. w., woyon in der Folge mehrere Beispiele angeführt werden sollen.

Nach Verschiedenheit der Körper ist auch die Flamme, die sie beim Verbrennen geben, mehr oder weniger stark leuchtend, und dieses Leuchtungs-Vermögen steht mit der Hitzkraft in keinem Verhältnisse. Sobald die Stoffe, die sich beim Verbrennen bilden, sich in Gasgestalt in der Flamme erhalten, leuchtet diese wenig; wie z. B. die Flamme des Wasserstoffgases, des gasförmigen Kohlenoxyds und des Alkohols. Allein wenn beim Verbrennen ein fester Körper hinzukommt, welcher von der Flamme in's Glühen versetzt wird, so leuchtet dieser glühende Körper so lange, als er in der Flamme glühend erhalten wird. Daher leuchten brennendes Zink und Phosphor so stark, weil bei ihrem Verbrennen Zinkoxyd und Phosphorsäure in fester Gestalt ausgeschieden und glühend werden.

Wenn man in der Flamme des Wasserstoffgases, die beinahe gar nicht leuchtet, einen festen Körper, z. B. Platindraht, erhitzt, so wird dieselbe weit leuchtender, als sie an und für sich ist. Dass die Flamme des ölbildenden Gases und unserer Kerzenlichter und Lampen so stark leuchtet, rührt daher, dass bei der ersten Berührung der brennbaren Gase mit der Luft das darin enthaltene ölbildende Gas nur theilweise verbrennt und einen Antheil seines Kohlenstoffs in der Flamme niederschlägt, der hier so lange glüht, bis er an den Rand der Flamme gelangt, wo er dann von der Luft berührt wird und verbrennt. Ein Beweis dafür ist, dass, wenn man einen kalten Körper, z. B. eine Messerklinge, in die Flamme hält, der niedergeschlagene Kohlenstoff sich daran ansetzt, und den sogenannten Lampenrufs bildet.

Diese an sich einfache Erklärung des ungleichen Leuchtvermögens der Flamme war den Naturforschern ganz entgangen, bis sie Humphry Davy in einer höchst interessanten Abhandlung über die Natur der Flamme entwickelte.

Wenn einfache Körper brennen, so ist die Flamme, welche sie bilden, einfach und überall gleichartig; brennen aber zusammengesetzte Körper, so ist sie, nach Verschiedenheit der dabei entwickelten gasförmigen Stoffe, der Stärke und Farbe des Lichts nach oft verschieden. Als Beispiel möge die Flamme eines brennenden Talglichts dienen. Betrachtet man diese genauer, so sieht man, dass ihr unterer Rand ringsum (Fig. 17. *bb* Taf. I.) schön hellblau gefärbt ist; über dem Dochte hat sie einen kegelförmigen Raum, *cde*, der durchscheinender und weniger leuchtend, als der übrige Theil der Flamme ist, wogegen der denselben umgebende Raum *afa* am stärksten leuchtet. Aeußerlich wird die Flamme von einer dünnen, wenig leuchtenden Hülle *hgh* eingeschlossen, welche aber weit heißer, als irgend ein anderer Theil derselben ist. Bei *a* ist diese Hülle am heißesten, nimmt aber nach der Spitze *g* und nach der Basis der Flamme *h* zu an Hitze ab. Hält man einen etwas feinen Eisendraht quer in die Flamme, so bemerkt man, dass er in den Rändern und am stärksten in der Hülle *hgh* schwillt und weiß glühet, während er in dem dunklern Raum *cde* kaum zum Glühen kommt. Die Ursache hiervon ist folgende: Die kleinen Zwischenräume des Dochtes pumpen, wie andere Haarröhrchen, den geschmolzenen Talg oder das Wachs in die Höhe; diese, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, werden durch die Hitze der Flamme zerlegt, und in brenzliches Oel, in beide Kohlenwasserstoffgase und in Kohlenoxydgas verwandelt, welche Gasarten brennen und die Flamme bilden. Im äußern Umkreise, wo sie mit der kältern Luft und ihrem ganzen Sauerstoffgas-Gehalte in Berührung treten, ist die Flamme am heißesten, weil hier die Verbrennung auf jedem Punkte am stärksten vor sich geht und die meiste Wärme entwickelt wird. Der schmale blaue Rand entsteht vom Kohlenoxydgas und ein wenig Kohlenwasserstoffgas, die schon bei der ersten und schwächsten Einwirkung der Hitze entwickelt werden. Der innere, dunklere, kegelförmige Raum ist mit brennbaren Gasarten angefüllt, welche hier nicht vollständig verbrennen kön-



nen, weil die Luft, die bis dahin einzudringen vermag, den größten Theil ihres Sauerstoffgases schon verloren hat.

Bei Versuchen mit dem Löthrohre (wovon weiter unten die Rede sein wird) verhält sich die Flamme fast auf dieselbe Weise, nur in umgekehrter Ordnung; denn hier fällt der heißeste Punkt, die Mitte, auf diejenige Stelle, wo die größte Menge der hineingeblassenen Luft verzehrt wird. Der blaue Rand *ab*, welcher sich in Figur 17. beim Zutritt der Luft am untersten Theile der Flamme bildete, zeigt sich hier (Figur 18. *ab*) beim Zutritt der durch das Rohr zugeblasenen Luft mitten in derselben, und so wie die Hitze in Fig. 17. bei *a* am stärksten war, so ist sie es auch hier, nur mit dem Unterschiede, dass der heißeste Theil der Flamme, welcher im ersten Falle einen Gürtel um die ganze Flamme herum bildete, hier in einem einzigen Punkte in der Mitte, gleich vor der langen blauen Flamme *ab*; zusammengedrängt ist, und nach der Spitze zu, noch schneller und stärker aber nach dem Löthrohre zu, an Hitze abnimmt. Daher rührt die bei der Lehre vom Löthrohre zu erwähnende Anwendung der äußern und innern Flamme, je nachdem man den zu untersuchenden Körper bei höherer oder niederer Temperatur verbrennen will.

Es ist schwierig, mit einiger Genauigkeit die Intensität der Hitze einer Flamme anzugeben. Becquerel, indem er die Abweichungen der Magnethadel verglich, die durch das Erhitzen eines thermoelektrischen Paares in der Flamme einer Weingeistlampe verursacht wurden, glaubt gefunden zu haben, dass die Hitze am äußern Rande dieser Flamme 1350 Thermometergrade, in der Flamme selbst 1080, und gleich über dem Dochte in der Flamme 780 Grad betrage.

Bei der Verbrennung von Holzkohlen in unseren Hohöfen durch Luft, welche durch ein Gebläse hineingetrieben wird, finden verschiedene andere Verhältnisse statt. Die durch das Gebläse hineingetriebene Luft verwandelt die vor der Mündung des Gebläses (der Düse) liegende Kohle in Kohlensäuregas, wobei die größte Wärmequantität entwickelt wird, welche durch Verbrennung der Kohle entstehen kann, und der Sauerstoffgasgehalt der Luft sich in ein ihm gleiches Volumen Kohlensäuregas verwandelt. Hierdurch entsteht in dem Schacht des Hohofens ein aufsteigender Strom von heißer Luft, welche um so viel leichter, als die denselben umgebende at-

osphärische Luft ist, dass die eingeblasene Luft nicht allein hinreicht, die Luft zu ersetzen, welche aus jener Ursache in dem Ofen aufzusteigen strebt. Dadurch entsteht ein Luftzug durch die Form um die Düse, welcher eine Verbrennung der Kohle auch in der Umgebung der angeblasenen Stelle unterhält, von wo deswegen weniger Wärme nach den Seiten abgeleitet wird. Wenn dann das, durch die Verbrennung auf dem Boden des Hohofens gebildete und erhitzte Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas durch die Kohlen in dem Hohofenschacht aufsteigt, so werden die Kohlen von diesen Gasen hierbei allmählig bis zum Glühen erhitzt, und es verwandelt sich das Kohlensäuregas in Kohlenoxydgas, indem es noch ebenso viel Kohlenstoff aufnimmt, als es bereits schon enthält, wodurch sein Volumen verdoppelt wird, so dass das, was aus dem Hohofen heraustritt, wenn die ganze Kohlenmasse sich darin bis oben hin in völligem Glühen befindet, ein Gemenge von Stickgas und Kohlenoxydgas ist, und für 100 Volumentheile hineingekommener Luft 120,843 Volumtheile von diesem Gemenge wieder herauskommen, welches nun aus 65,53 Procent Stickgas und 34,47 Proc. Kohlenoxydgas besteht, wobei vorausgesetzt wird, dass die Luft frei von Wassergas sei. Aber der variirende Gehalt an diesem bewirkt eine variirende Veränderung in dem Resultate, die in Rücksicht auf ihre Größe nicht berechnet werden kann. Die Kohle oxydirt sich auf Kosten des Wassers und aus 1 Volumen von dessen Gas entstehen 1 Vol. Kohlenoxydgas und 2 Vol. Wasserstoffgas. Hierzu kommt noch, dass von den in unseren Hohöfen angewandten Kohlen manche nicht völlig verkohlt sind, und daher flüchtige Stoffe entwickeln, welche durch die hohe Temperatur in Kohlenoxydgas und in gasförmiges Wasserstoffsubcarburet,  $H^2C$ , zersetzt werden. Da ferner in dem Hohofen das Eisen zwischen die Kohlen geschüttet, und dadurch der Inhalt des Hohofenschachts zu einem Gemenge von Kohlen und oxydirtem Eisen wird, so verwandelt sich das Kohlenoxydgas in Berührung mit dem letztern in Kohlensäuregas, wodurch das Eisenoxyd zu Metall reducirt wird. Aber dieses Kohlensäuregas wird durch die Kohle wieder in Kohlenoxydgas verwandelt, und auf diese Weise entsteht in dem Schacht eine beständige Umwandlung des Kohlenoxydgases in Kohlensäuregas und des Kohlensäuregases in Kohlenoxydgas, bis gegen das obere Ende des

Schachts hin die Quantität von noch unverändertem aber glühendem Eisenerz so groß wird, dass das Kohlensäuregas, welches sich auf Kosten des Sauerstoffs in dem Erze bildet, nicht wieder in Kohlenoxydgas verwandelt werden kann, ehe es aus der Hohofenöffnung heraustritt, an welcher sich das übrig gebliebene Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und das Kohlenwasserstoffgas entzünden und über dem Hohofenrande mit Flamme verbrennen.

Bunsen hat diese Gase in verschiedenen Tiefen des Hohofens aufgesammelt\*) und analysirt, und folgende tabellarische Uebersicht zeigt, welche Mischung er in dem Gas aus ungleichen Tiefen des Hohofens gefunden hat.

Tiefe in Fufs	1	2	3	5	7	9¼	13
Stickgas	60,78	60,07	64,63	60,94	62,30	59,93	62,96
Kohlenoxydgas	26,29	25,31	27,94	32,59	32,23	28,57	30,61
Kohlensäuregas	8,74	11,17	3,32	3,49	4,67	7,56	5,95
Wasserstoffgas	1,96	1,41	2,30	2,32	0,38	1,40	0,24
Kohlenwasserstoffgas	2,23	2,04	1,80	0,66	0,42	2,54	0,24

Da das Hohofengas auf 5 bis 9 Fufs Tiefe ungefähr  $\frac{1}{3}$  von seinem Volumen brennbare Gase enthält, von denen der größte Theil Kohlenoxydgas ist, und da, wie wir im Vorhergehenden

\*) Zu diesem Zweck wandte er ein in einen Winkel gebogenes, an beiden Enden offenes Rohr von Eiaen an, dessen längster Schenkel in den Hohofen niedergesenkt wurde, und dessen kürzerer, seitwärts gebogener Schenkel abgekühlt erhalten werden konnte. Durch das offene Ende dieses Schenkels strömte dann das Gas aus der Tiefe des Hohofens, bis zu welcher das andere Ende in demselben niedergesenkt worden war, reichlich aus. An der obern Oefnung hatte er ein weites Glasrohr befestigt, welches vor der Lampe zu einem feinern Rohr ausgezogen worden war, nicht nur an beiden Enden, sondern auch an mehreren anderen Stellen seiner Länge. Das Hohofengas ging dann auch durch dieses Rohr, welches, wenn das Gas solange hindurch gegangen war, dass es alle atmosphärische Luft ausgetrieben hatte, vor der Flamme einer Lampe zugeschmolzen wurde, zuerst an beiden Enden und darauf an jeder ausgezogenen Stelle, so dass immer das äußerste Stück während des Schmelzens des Glases von den übrigen abgezogen wurde, wobei dann ebenso viele mit dem Gas gefüllte Gefäße erhalten wurden, die in's Laboratorium transportirt werden konnten, wo sie dann durch Abschneiden der Spitzen unter Quecksilber geöffnet, und das Gas in anderen, zu analytischen Versuchen sich eignenden Gefäßen aufgesammelt werden konnte.

gesehen haben, das Kohlenoxydgas bei seiner Verbrennung  $\frac{1}{3}$  so viel Wärme entwickelt, als der darin enthaltene Kohlenstoff bei der Verwandlung aus seinem festen Zustande in Kohlensäuregas hervorgebracht haben würde, so folgt daraus, dass dieses Gas für mehrere Zwecke als Brennmaterial angewandt werden kann. Aus diesem Grunde hat man sich seiner in den letzteren Zeiten zu verschiedenen metallurgischen Operationen bedient, z. B. zum Rösten der Erze, zu dem sogenannten Puddlingsprocess bei der Verwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen, zum Erhitzen der Luft, welche durch Gebläse eingetrieben wird, u. s. w. Es kann jedoch nicht mit einigem Vortheil angewendet werden, wenn es weniger als  $\frac{1}{3}$  seines Volumens an brennbaren Gasen enthält. Wenn es  $\frac{1}{3}$  seines Volumens davon enthält, so ist nach Bunsen die Temperatur seiner Flamme =  $+ 1027^{\circ}$ .

Geschehen Schmelzungen mit verkohlten Steinkohlen (Coaks), so enthält das aus dem Ofen herauskommende Gas im Allgemeinen mehr als die Hälfte von dem durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäuregas unverändert. Die Ursache davon liegt theils darin, dass die Coaks von C $\beta$  ausgemacht werden, welcher das Kohlensäuregas schwieriger zersetzt, als C $\gamma$ , theils darin, dass die Oefen, welche zu Coaks angewandt werden, nicht sehr hoch zu sein brauchen, wodurch also das Kohlensäuregas nicht lange genug mit den glühenden Kohlen in Berührung bleiben kann.

Man hat vor nicht langer Zeit die technisch wichtige Erfahrung gemacht, dass wenn die Luft, welche in den Hohofen eingetrieben wird, vorher erhitzt worden ist, sie an der Stelle, welche von dem Gebläse-Luftstrom getroffen wird, eine viel stärkere Hitze hervorbringt, als eingeblasene kalte Luft, wodurch die Ausschmelzung des Metalls beschleunigt und in einem für den Fabrikanten sehr vortheilhaften Grade vermehrt wird. Die Ursache dieses Verhaltens ist sehr einfach. Die Luft, welche eingeblasen wird, nimmt bei der Verbrennung der Kohle dieselbe Temperatur, wie diese, an, und steigt dann mit dieser Temperatur durch den Hohofenschacht auf. Dadurch vermindert sich die Verbrennungs-Temperatur um all die Wärme, welche die Luft bei ihrer Erhitzung absorbiert. Je mehr die Luft vorher erhitzt worden ist, desto weniger erniedrigt sie die Verbrennungs-Temperatur, welche dann um

eine entsprechende Anzahl von Graden erhöht wird, und folglich kann sie eine um so grössere Quantität Metall schmelzen, d. h. derselben latente Wärme mittheilen. Diese Erhitzung geschieht in eisernen, zwischen dem Gebläse und der Düse angebrachten Röhren, welche von aussen erhitzt werden, so dass die Luft, welche das Gebläse hindurch treibt, beim Ausgange ungefähr  $+ 300^{\circ}$  Temperatur erhält.

Wenn um einen brennenden Körper herum kein Luftwechsel mehr stattfindet, und der Sauerstoff verzehrt ist, so verlöscht er; da aber die Hitze seiner Masse nicht so schnell mit aufhört, so verflüchtigen sich noch fortdauernd eine Menge Stoffe, und bilden einen aufsteigenden Rauch. Dieser Rauch, welcher vorher die Flamme ausmachte, entzündet sich beim Zutritt der Luft von neuem, wenn der verloschene Körper seine Temperatur noch beibehalten hat, oder ein brennender Körper ihm genähert wird. Wenn man z. B. ein brennendes Licht ausbläst, so wird der Docht durch den heftigen Luftwechsel so abgekühlt, dass das Gas nicht mehr brennen kann; der Docht glüht aber noch und entwickelt die brennbaren Gasarten in Rauchgestalt, und wenn man daher in geringer Entfernung über den rauchenden Docht ein anderes brennendes Licht hält, so entzündet sich das Gas, und die Flamme scheint von dem brennenden Lichte zum ausgeblasenen herunter zu fahren. Hat der Docht aufgehört zu glühen, so ist der Rauch, der nun bei einer niedrigen Temperatur gebildet wird, unentzündlich, und besteht meist aus Wasser, brenzlichem Oele und Essig, wogegen bei grösserer Hitze der Kohlenstoff diese Körper zerlegt, und Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas und ein wenig Kohlensäure mit ihnen gebildet haben würde.

Alles, was den Zutritt der Luft zu der Oberfläche eines brennenden Körpers verhindert, löscht ihn auch aus. Wir bedienen uns daher zum Feuerlöschen des Wassers, theils weil es die Oberfläche des brennenden Körpers überzieht, theils ihn abkühlt. Wird das Wasser mit Thon, braunem Ocher, Salz, Vitriol oder ähnlichen Körpern gemischt, so bleiben dieselben zurück, wenn das Wasser verdampft ist, und verhindern zum Theil, dass der verbrannte Körper sich von neuem entzündet. Daher hat man verschiedene Feuerlöschungs-Stoffe, die bei kleinen Feuersbrünsten von einigem Nutzen sein können, bei grossen aber dem Zwecke nicht entsprechen. Die

Versuche, welche man mit solchen Feuerlöschungs-Stoffen, auch in Schweden, mit Häusern angestellt hat, die mit Theer bestrichen und mit Stroh und fettigen Körpern angefüllt waren, haben die Zuschauer blofs geblendet und getäuscht, denn diese Körper brennen zwar mit einer glänzenden Flamme, aber mit geringerer Wärme, und erlöschten von gemeinem Wasser ebenso leicht, als von jenen feuerlöschenden Gemengen. — Wenn bei einer Feuersbrunst die Temperatur sehr hoch und die brennende Masse so groß ist, dass das Wasser, womit man sie zu löschen sucht, die Stelle nicht abkühlen kann, auf die es fällt, so wird die Heftigkeit des Feuers dadurch vermehrt. Die Kohle verbrennt nämlich auf Kosten des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs, und das Wasserstoffgas, welches sich nebst Kohlenoxydgas entwickelt, verbrennt mit einer heftig hervorbrechenden hohen und blassen Flamme, wie man dieses oft beim Abbrennen großer Gebäude sehen kann. In diesem Fall ist mit Spritzen nichts auszurichten \*) — Schwefeligsäures Gas erstickt das Feuer sehr schnell, man kann daher einen brennenden Schornstein sehr oft dadurch löschen, dass man Schwefel auf dem Herde verbrennen lässt.

Wenn Luft auf einer Stelle eingesperrt ist, wo sich organische Körper oder Ueberreste davon befinden, so wird der Sauerstoff nach und nach, während der langsamen Zersetzung derselben, verzehrt, und der Stickstoff bleibt allein, oder mit gasförmigen Ausdünstungen dieser Körper vermengt, zurück. Bringt man ein brennendes Licht hinein, so verlöscht es, und Thiere und Menschen sterben augenblicklich, ohne wieder ins Leben zurückgebracht werden zu können. Die schwarze Damm-erde besteht aus Ueberresten von Pflanzen und Thieren, mit mehr oder weniger Erdarten vermengt, und zerlegt deshalb die Luft sehr schnell; daher ist die Luft in Kellern, die nicht mit Zuglöchern versehen, oder die lange verschlossen gewesen sind, zum Athemholen wenig dienlich und bisweilen so

---

\*) Im Kleinen kann man dies nachbilden, wenn man im Aschenherde eines Windofens etwas Wasser auf die heisse Asche gießt; die dabei gebildeten Wasserdämpfe durchstreichen die Feuerstätte, wo sie von den Kohlen zerlegt werden. Hierbei bilden sich die brennenden Gasarten, die, wenn sie im Ofen nicht hinlänglichen Sauerstoff zu ihrer Verbrennung finden, sich außerhalb des Schornsteins entzünden und eine, mehrere Fuß hohe, flackernde Flamme bilden.

schlecht, dass Menschen darin sogleich sterben. Dadurch werden oft Unglücksfälle, besonders in Gruben veranlasst. In Gruben, welche Schwefelmetalle führen, und worin an diesen fortwährend neue Oberflächen gemacht werden, absorbiren diese oft viel Sauerstoff aus der Luft, so dass sie, ohne kohlen säurehaltiger zu werden, ärmer an Sauerstoffgas wird, und da der Luftwechsel in diesen Gruben unvollkommen ist, so wird der Sauerstoffgehalt der Luft an den Arbeitsorten nicht selten bemerklich geringer als in der Atmosphäre. So fand Moylo in einer Luft, die von einem Arbeitsorte einer Kupfergrube in Cornwall genommen war, 82,847 Stickgas, 17,067 Sauerstoffgas und 0,085 Kohlensäuregas. In Gruben, besonders in Steinkohlengruben, worin kein Luftwechsel stattfindet, enthält die Luft oft eine gröfsere Quantität von Kohlensäuregas, als die Atmosphäre, und diese Quantität kann bis zu einem Gehalt steigen, der auf die Gesundheit der Arbeiter einen höchst schädlichen Einfluss hat, selbst wenn die Luft übrigens richtig gemengt ist. Steigt der Kohlensäuregehalt der Luft bis zu 9 Procent des Volumens derselben, so ist er erstickend, weil die eingeathmete Luft dann ebenso viel kohlen saures Gas, als die ausgeathmete gewöhnlich, enthält.

Es war lange eine Frage, ob die Luft als ein Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas, oder als eine chemische Verbindung von beiden betrachtet werden müsse. Der Umstand, dass die relativen Volumina von Stickstoff und Sauerstoff sich nahe wie 4 : 1 verhalten, veranlasste Th. Thomson anzunehmen, dass das Letztere wirklich der Fall sei, und suchte dies auf alle Art zu beweisen. Aber da im Uebrigen kein Umstand dafür spricht, und da aufserdem auch nicht jene multiplen Volumina genau stattfinden, so ist diese Meinung als grundlos ganz aufgegeben worden.

Es ist eine sehr interessante Frage, auf welche Art sich der relative Gehalt an Sauerstoffgas und Stickgas in der Atmosphäre unverändert erhalten kann, da das erstere von diesen Gasen fortwährend aus der Luft absorbirt wird und in Verbindungen eintritt, während das andere sich vollkommen indifferent zu verhalten scheint. Das Sauerstoffgas wird auf der Erdoberfläche unaufhörlich verzehrt durch das Athmen der Thiere und die Verwesung organischer Körper, wovon das Endresultat immer darin besteht, dass ihr Kohlenstoff Kohlensäure und ihr Was-

serstoff Wasser bildet. Rechnet man dazu die großen Quantitäten Sauerstoff, welche bei Verbrennungen in Kohlensäuregas verwandelt werden, und summirt man diese Quantitäten über den ganzen Erdball, so wird die Quantität Sauerstoffgas, welche in jeder Stunde gebunden wird, zu einer sehr großen Masse, und die Summe der Quantitäten von Sauerstoff, welche auf diese Weise von dem Sauerstoffgasgehalt der Luft in Jahrtausenden abgehen, erstaunend groß. Man fragt sich dann: wie wird dieser große Verlust an Sauerstoffgas wieder ersetzt?

Dumas und Boussingault haben zu zeigen gesucht, dass der Sauerstoffgehalt der Luft im Vergleich zu seinem Verbrauch so groß sei, dass eine fortwährende Abnahme desselben wohl als möglich betrachtet werden könne, dass aber diese Abnahme so gering wäre, dass sie in Verlauf von einigen Jahrtausenden durch eudiometrische Versuche kaum zu entdecken sein möchte. Durch eine Berechnung, in welcher sie den jährlichen Verbrauch von Sauerstoffgas auf eine ganz willkürliche Weise abschätzen, haben sie den Sauerstoffgas-Verlust der Atmosphäre in 1 Jahrhundert zu höchstens  $\frac{2}{13,400}$  vom Gewicht des Sauerstoffgases, und also zu  $\frac{2}{1340}$  in 1 Jahrtausend angenommen. Aber da sich der größte Theil von dem Sauerstoff, welcher aus der Luft gebunden wird, in Kohlensäuregas verwandelt, und die Atmosphäre für die uns unbekannt Anzahl von Jahrtausenden, in welchen sie den Erdball umgeben hat, noch nicht mehr davon bekommen hat, als  $\frac{4}{10,000}$  ihres Volumens, so zeigt es sich sogleich, dass in der Natur ein gewisser Process vorgehen muss, durch welchen der von dem Kohlenstoff gebundene Sauerstoff in Gestalt von Sauerstoffgas wieder frei wird.

Dieser Process wurde von Priestley entdeckt, welcher fand, dass die Blätter und im Allgemeinen die grünen Theile der Pflanzen die Kohlensäure, sowohl, wenn sie in Wasser aufgelöst als auch, wenn sie gasförmig ist, zersetzen, sobald sie vom Sonnenlicht getroffen werden, indem sie dann den Kohlenstoff derselben sich aneignen, und den Sauerstoff daraus gasförmig entwickeln. Spätere Untersuchungen von Aimé haben gezeigt, dass dasselbe mit den Pflanzen stattfindet, welche auf dem Boden des Meeres wachsen. Sobald das Son-



nenlicht durch das Wasser zu ihnen dringt, bedecken sie sich mit Luftblasen, welche eine vorwaltende Menge von Sauerstoff enthalten, und die sich allmählig von ihnen ablösen und durch das Wasser aufsteigen. Das Seewasser enthält nämlich freie Kohlensäure aufgelöst, welche auf diese Weise zersetzt und dadurch verhindert wird, sich in gröfserer Menge darin anzusammeln.

Wir wissen also nun mit Sicherheit, dass die Pflanzen unter dem Einfluss des Sonnenlichts das Kohlensäuregas zersetzen, in Sauerstoffgas, welches entwickelt wird, und in Kohlenstoff, den sie sich aneignen. Aber was wir nicht wissen und was wir schwerlich durch Versuche werden erforschen können, besteht in der Frage, ob nicht die Pflanzen dabei gleichzeitig Kohlensäure und Wasser zersetzen, sich sowohl den Kohlenstoff als auch den Wasserstoff und einen Theil ihres Sauerstoffs aneignen, und den übrigen Sauerstoff in die Luft frei machen. Ein Blick in den allgemeinen Haushalt der Natur macht dies nicht ganz unwahrscheinlich.

Bis zu welchem Grade diese Wiederherstellung des Sauerstoffgasgehalts der Luft durch die Pflanzen stattfindet, können wir nicht durch Versuche bestimmen, aber durch diese haben wir doch erfahren, dass von den in Kohlensäuregas eingeschlossenen Pflanzen um so mehr Kohlenstoff gebunden und um so mehr Sauerstoffgas entwickelt wird, je gröfser die vorhandene Quantität von feuchtem Kohlensäuregas ist, und daraus muss folgen, dass die Vegetation der Regulator ist, welcher in der Luft eine beständige Zunahme an Kohlensäuregas und die ihr entsprechende Abnahme an Sauerstoffgas verhindert, und wir erkennen daraus, dass die Luft selbst den Pflanzen einen nicht so unbedeutenden Theil von den Stoffen, die sie zu ihrer Entwicklung bedürfen, zuführen muss.

Hieraus folgt ferner, dass der Kohlenstoff, und vermuthlich auch der Wasserstoff, in der organischen Natur in einem fortwährenden Kreislauf begriffen ist. Die todtten organischen Körper verwandeln den Sauerstoff der Luft in Kohlensäure und Wasser, welche sich dann in die Atmosphäre verbreiten, aus der sie die lebenden Pflanzen wieder wegnehmen und sie aufs neue in organische Verbindungen einführen, wodurch die Frage über den unveränderlichen Gehalt an Sauerstoffgas in der atmosphärischen Luft genügend erledigt zu sein scheint.

# Verbindungen der Metalloïde

und einiger aus ihnen

zusammengesetzter Körper mit Sauerstoff.

---

Sauerstoffverbindungen des Wasserstoffs. — Wasser und Wasserstoffsuperoxyd.

## Wasser.

Die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers war eine der folgenreichsten für die Wissenschaft, welche jemals gemacht worden sind. Das Wasser wurde bis zum Jahr 1783 als eins von den Elementen in der Natur angesehen. Priestley hatte im Anfange des Jahrzehnts von 1780 bis 1790 bemerkt, dass wenn Wasserstoffgas, in einem Gefäße von Glas, auf Kosten der Luft oder des Sauerstoffgases verbrennt, sich auf der Innenseite des Gefäßes ein Hauch von Wasser absetzt; aber er zog daraus keinen Schluss in Rücksicht auf den Ursprung des Wassers. Watt, welchem er seine Erfahrung mittheilte, erklärte sie so, dass das Sauerstoffgas von der brennbaren Luft mit Phlogiston versehen und dass es dadurch in Wasser verwandelt werde. Cavendish war gleichzeitig mit einer Menge von vortrefflichen Versuchen über die Hervorbringung des Wassers aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas beschäftigt, und wurde dadurch zu demselben Schluss geführt, welchen er bestimmter aussprach, dass nämlich Sauerstoffgas ein des Phlogistons beraubtes Wasser, und Wasserstoffgas ein mit derselben hypothetischen Materie über-

sättigtes Wasser sei, durch deren wechselseitige Vereinigung also das Wasser in seiner ursprünglichen Beschaffenheit zum Vorschein komme. Zufolge dieser Erklärung war mithin das Wasser noch immer ein einfacher Körper, der das Wägbare im Sauerstoffgas und im Wasserstoffgas ausmachte. Zu derselben Zeit stellte auch Lavoisier Versuche über die Natur des Wassers an, wobei ihm ein Theil von Cavendish's Versuchen nicht unbekannt war, aber er zog aus diesen und aus seinen eigenen Versuchen den Schluss, dass das Wasser ein zusammengesetzter Körper sei, dass es aus den beiden Grundstoffen Wasserstoff und Sauerstoff, die im Wasserstoffgas und Sauerstoffgas das Wägbare ausmachen, bestehe, und dass das durch ihre Vereinigung entstehende Wasser ebenso viel wiege, wie die verbundenen Gase zusammengenommen.

Diese Entdeckung theilt sich also in zwei. Die eine besteht darin, dass Wasser gebildet wird, wenn Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas verbrennt, und die andere, dass diese Gase nicht Wasser sind, welches in dem einen seines Phlogistons beraubt und in dem andern mit diesem übersättigt ist, sondern dass jedes für sich einen eigenen Grundstoff bildet, und dass das Wasser aus ihnen zusammengesetzt, ein Oxyd vom Wasserstoff ist. Die Entdeckung, dass Wasser bei der Verbrennung des Wasserstoffgases in der Luft oder im Sauerstoffgas entsteht, theilen Priestley und Cavendish, aber die Entdeckung, dass Wasser ein zusammengesetzter Körper, ein Oxyd vom Wasserstoff ist, gehört Lavoisier an. Sonderbar genug hat man im Allgemeinen die ganze Ehre der Entdeckung aus dem Grunde Cavendish beigelegt, weil verschiedene seiner Versuche Lavoisier bekannt gewesen wären. Aber zwischen Cavendish's und Lavoisier's Antheil an der Entdeckung findet derselbe Unterschied statt, wie zwischen der Entdeckung der Umstände, unter welchen ein Körper entsteht, und der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung desselben. Man hat nämlich geglaubt, dass die Uebersetzung der Sprache der phlogistischen Theorie in die von Lavoisier für die antiphlogistische Theorie gebildete Sprache hinreiche, um Cavendish die ganze Ehre dieser Entdeckung zuzusichern; so sieht es allerdings jetzt aus; aber so war es nicht zu der Zeit, in welcher die Untersuchungen angestellt wurden. Die antiphlogistische Sprache gründet sich

gerade auf diese und auf einige andere analoge Entdeckungen von Lavoisier. Seine Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers wurde in der französischen Akademie der Wissenschaften im November 1783 vorgetragen. Cavendish las seine Abhandlung in der Royal Society in London im Januar 1784; er war seinerseits da nicht mehr unbekannt mit Lavoisier's Resultaten, es dauerte aber noch lange Zeit, ehe er die Richtigkeit der Ansicht, dass das Wasser ein zusammengesetzter Körper ist, anerkannte.

Ich habe schon oben erwähnt, dass das Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht, habe auch gezeigt, wie diese Bestandtheile von einander geschieden werden können. Hier wollen wir nun sehen, wie aus ihnen das Wasser wieder zusammengesetzt werden kann.

Ich halte es für überflüssig, alle die genauen Versuche zu beschreiben, die man angestellt hat, um das Wasser aus seinen Bestandtheilen zusammenzusetzen und die relativen Mengen der letzteren auszumitteln. Es reicht hin, zu bemerken, dass man Sauerstoff- und Wasserstoffgas in Apparaten verbrannte, wo man das Gewicht der Gasarten vor dem Verbrennen mit dem Gewichte des dadurch erhaltenen Wassers und des übriggebliebenen Gases genau vergleichen konnte, und dass man jedesmal fand, dass das erhaltene Wasser ebenso viel, als die verschwundenen Gase, wog. Bei den Versuchen, welche Fourcroy, Vauquelin und Seguin ziemlich im Grossen in der Absicht anstellten, um aus abgewogenen Mengen Gas wägbares Wasser hervorzubringen, und bei welchen mehrere Unzen Wasser durch's Verbrennen erzeugt wurden, glaubte man zu finden, dass das Wasser aus 85 Theilen Sauerstoff und 15 Th. Wasserstoff bestehe. Seitdem aber durch genaue Versuche ausgemittelt worden ist, dass 2 Volumina Wasserstoffgas sich genau mit 1 Vol. Sauerstoffgas verbinden, und seitdem die relativen Gewichte beider Gase bestimmt worden sind, hat man gefunden, dass das Wasser aus 88,904 Gewichtstheilen Sauerstoff und 11,096 Gewichtstheilen Wasserstoff zusammengesetzt ist.

Ich habe schon beim Wasserstoff angeführt, dass das Wasser aus 1 Atom Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff besteht. Sein Atom wiegt 112,479 und wird mit  $H_2O$  oder  $H$  bezeichnet.

Außer der Wägung der Gase selbst, ist die beste Art, die genaue Zusammensetzung des Wassers bestimmt zu untersuchen, die, dass man in die Glaskugel *d* (Fig. 13. Taf. I.) eine abgewogene Menge Kupferoxyd einlegt, dann reines und getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugel leitet und, nach Austreibung der atmosphärischen Luft, das Kupferoxyd mittelst einer Spirituslampe erhitzt, wobei das Oxyd reducirt und Wasser gebildet wird. Man sammelt hierauf das Wasser und wägt es, so wie das zurückbleibende Kupfer, wo sodann das Uebergewicht, welches das Wasser mehr wiegt, als was das Kupferoxyd am Gewichte verloren hat, die relativen Quantitäten des zur Bildung des Wassers verwendeten Wasserstoffs und Sauerstoffs anzeigt. Dies stimmt auch mit den Resultaten überein, welche man durch die Bestimmung des specifischen Gewichts beider Gasarten erhält.

Bei dem Versuche, das Wasserstoffgas aus Wasserdämpfen zu gewinnen, die man durch glühenden Eisendraht leitet, hatte man ferner gefunden, dass man dabei ein Volumen Wasserstoffgas erhält, welches der Gewichtszunahme des Eisens durch den aufgenommenen Sauerstoff entsprach. Man hatte also sowohl durch Zusammensetzung, als durch Zerlegung des Wassers, übereinstimmende Resultate erhalten. Ich werde hier noch einen Versuch anführen, bei welchem die Erzeugung des Wassers durch Verbrennen des Sauerstoff- und Wasserstoffgases mittelst eines sehr einfachen Apparats bewerkstelligt werden kann, der aber freilich keine solche Genauigkeit zulässt, dass die Producte gewogen werden könnten.

Man bereitet sich Sauerstoff- und Wasserstoffgas auf eine der vorher beschriebenen Weisen und fängt diese Gase, jedes für sich, in solchen Gasbehältern auf, wie ich im letzten Th. unter diesem Artikel beschreiben werde. An das Ableitungsrohr dieser Behälter befestigt man, mittelst eines biegsamen Zwischenrohrs von Kautschuck eine Glasröhre, die so gebogen ist, wie Fig. 23. Taf. I. zeigt. Zugleich lässt man sich eine Glocke von Krystallglas blasen, die wie Fig. 24. gestaltet ist. Diese Glocke muss bei Anstellung des Versuches inwendig völlig trocken sein und wird deshalb, um Wasser und Quecksilber gänzlich entbehren zu können, auf folgende Weise mit Sauerstoffgas gefüllt. Man stürzt nämlich die Glocke, wie in Fig. 25. um und setzt in ihre, nach oben gekehrte, weitere

Oeffnung einen gut passenden Kork ein, in welchen man vorher zwei Löcher gemacht hat. Durch das eine dieser Löcher wird eine, bis zu dem Pfropfe der untern Oeffnung der Glocke gehende Glasröhre eingesetzt, deren oberes (wie in der Figur) gekrümmtes Ende mittelst eines Rohres von Kautschuck in dem Ableitungsrohre des Sauerstoffgas-Behälters befestigt wird. Durch das andere Loch wird eine kurze Glasröhre gesteckt, die in der Glocke nicht aus dem Korke hervorsteht, sondern mit diesem sich endigt. Man lässt nun Sauerstoffgas, anfangs langsam, dann schneller in die Glocke einströmen; durch seine Schwere senkt es sich zu Boden und treibt die leichtere atmosphärische Luft oben zu der kurzen Röhre heraus, wie ich es bei der Darstellung des Chlorgases erwähnt habe. Aus dem, was ich über die Neigung der Gasarten, sich mit atmosphärischer Luft zu vermengen, angeführt habe, sieht man leicht ein, dass ein Theil des Sauerstoffgases sich mit der Luft mengen müsse, ehe diese oben herausgetrieben wird; allein man sieht leicht, ob die Glocke mit Sauerstoffgas angefüllt ist, wenn man der kurzen Röhre einen glimmenden Spahn nähert, der sich im Sauerstoffgase mit der gewöhnlichen Heftigkeit entzündet, sobald die Luft völlig ausgetrieben ist und das Sauerstoffgas zu entweichen anfängt. Gebraucht man die Vorsicht, etwas Sauerstoffgas ausströmen zu lassen, so wird die an Sauerstoffgas reichere atmosphärische Luft, welche sich über dem einströmenden reinen Sauerstoffgas bildete, zugleich mit ausgetrieben, und das Gas in der Glocke wird um so mehr von Stickgas befreiet. — Nun werden die im Gasbehälter befestigten gekrümmten Glasröhren zusammen in ein zur Hälfte mit Quecksilber gefülltes Glas gestellt, wie Fig. 23. zeigt. Der Wasserstoffgas-Behälter wird nun geöffnet und das herausströmende Gas angezündet, wobei man mittelst des Hahns das Ausströmen so zu leiten sucht, dass die Flamme nicht zu groß wird. Hierauf wird der Kork aus der mit Sauerstoffgas gefüllten Glasglocke herausgenommen und diese schnell über die Röhre gestürzt, so dass das offene Ende der Glocke in das Quecksilber zu stehen kommt. Dabei wird zugleich der Hahn des Sauerstoffgas-Behälters geöffnet, jedoch mit der Vorsicht, dass nur  $\frac{1}{2}$  so viel Sauerstoffgas als Wasserstoffgas in die Glocke ströme, weil sich außerdem diese mit mehr Sauerstoffgas anfüllt, als der Wasserstoff zu verzehren vermag, das

Quecksilber niedergedrückt wird und die Gase durch die Oeffnung herausdringen. Das Wasser, welches sich bildet, wird von der Glocke abgekühlt, setzt sich an den Wänden derselben in Dampfgestalt an, fließt endlich in Tropfen herunter und sammelt sich in der Vertiefung der Glocke bei *b* Fig. 24. Je langsamer der Versuch von statten geht, desto weniger wird die Glocke erhitzt, und desto vollkommener glückt derselbe.

Das Wasser, welches man dabei erhält, schmeckt gewöhnlich säuerlich und enthält ein wenig Salpetersäure. Dies rührt von Stickgas her, welches sowohl dem Wasserstoffgase, als dem Sauerstoffgase beigemischt sein kann, und welches durch die Flamme des Wasserstoffgases mit erhitzt und durch das Verbrennen in Salpetersäure verwandelt wird. Durch große Sorgfalt bei der Bereitung des Sauerstoffgases und beim Füllen der Glocke kann man es indessen dahin bringen, völlig reines und von Salpetersäure freies Wasser zu erhalten. Bleibt dagegen beim Anfange des Versuches atmosphärische Luft, statt reinen Sauerstoffgases, in der Glocke zurück, so kann der Gehalt an Salpetersäure ziemlich bedeutend werden.

Bei der Mitteltemperatur unserer Atmosphäre bleibt das Wasser stets flüssig; sinkt aber die Temperatur bis unter  $0^{\circ}$ , so nimmt es feste Gestalt an und verwandelt sich in Eis. Das Eis ist also Wasser in fester Gestalt und unterscheidet sich vom flüssigen Wasser eben so, wie sich ein Stück fester Schwefel von geschmolzenem Schwefel unterscheidet. Ein nicht unbedeutender Theil der festen Oberfläche des Erdkörpers besteht aus Wasser in fester Gestalt, oder Eis, und man findet es nur auf denjenigen Theilen der Erdoberfläche flüssig, welche von den Sonnenstrahlen erwärmt werden können.

Wenn das Wasser erstarrt, so nimmt es, wie die meisten übrigen Körper, Krystallgestalt an, wie im Winter die gefrorenen Fenster deutlich beweisen. Betrachtet man Wasser, welches in einem dünnen Glase bei mäßiger Kälte langsam zu frieren anfängt, so sieht man erst ein dünnes Eisblatt auf der Oberfläche, dann aber Eisnadeln entstehen, die unter bestimmten Winkeln von  $60^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  hervorschießen; an diese setzen sich neue, an diese wieder andere an u. s. f., bis endlich die ganze Masse erstarrt ist. Diese Krystalle zeigen, wie die Krystalle anderer Körper, mancherlei Gestalten, welche

theils von der Heftigkeit der Kälte und der Schnelligkeit ihrer Bildung, theils von den verschiedenen Graden der Ruhe beim Frieren und dergleichen Umständen mehr abhängen. So findet man das Wasser bald in langen geraden Nadeln krystallisirt, bald in federartigen Krystallen, bald in glänzenden schuppenähnlichen Blättchen, welche vielseitige Zwischenräume zwischen sich lassen u. s. w. Nur selten hat man indess ausgebildete Eiskrystalle beobachtet. Clarke fand an einer Stelle, wo der feine Nebel eines Wasserfalles, bei einer lange anhaltenden Temperatur von  $-0^{\circ},5$ , Eiszapfen an einem überhängenden Brückenbogen gebildet hatte, rhomboëdrische Krystalle mit Winkeln von  $60^{\circ}$  und  $120^{\circ}$ . Oefter hat man reguläre sechsseitige Prismen gefunden, aber fast nie mit Endspitzen, Smithson giebt an, Eiskrystalle gefunden zu haben in Form doppelsechsseitiger Pyramiden, an denen die beiden Zuspitzungen Winkel von  $80^{\circ}$  mit einander bildeten. Alle diese Formen gehören der rhomboëdrischen Grundform an.

Bei völliger Ruhe wird ein weit niedrigerer Wärmegrad, als der Frostpunkt, zur Versetzung des Wassers in die feste Gestalt erfordert, und ich habe schon oben erwähnt, dass es bei völliger Ruhe mehrere Grade unter  $0^{\circ}$  seine flüssige Gestalt beibehalten kann, und erst dann erstarrt, wenn man es umschüttelt. Im luftleeren Raume gefriert das Wasser niemals eher, als bis es fast bis  $-5^{\circ}$  erkaltet ist, erwärmt sich aber im Augenblicke der Erstarrung wieder bis zu  $0^{\circ}$ .

Das Eis macht die weniger gewöhnliche Ausnahme vom Verhalten zwischen dem flüssigen und festen Zustande, dass es leichter und folglich dem Volumen nach gröfser ist, als ein gleiches Gewicht flüssigen Wassers. Sein spec. Gewicht ist 0,916 und bisweilen noch geringer. Die Ursache dieser Ausdehnung des gefrorenen Wassers ist uns unbekannt; sie fängt schon vier Grad über dem Gefrierpunkte an und nimmt allmählig zu, bis das Wasser gefriert, wo es sich auf einmal sehr bedeutend ausdehnt. Ein Theil dieser Ausdehnung rührt von einer zufälligen Ursache her, welche das specifische Gewicht des Eises geringer macht, als es sonst sein würde. Diese Ursache ist, dass das Wasser eine bestimmte Menge Luft enthält, welche keine feste Gestalt annehmen kann, sondern während des Gefrierens in unendlich feinen Bläschen ausgesondert wird, die das Eis undurchsichtig machen und dem blofsen Auge



deutlich sichtbar sind. Man hat versucht, das Wasser durch Kochen oder unter der Luftpumpe von dieser Luft zu befreien, dessen ungeachtet aber das Eis immer blasig gefunden. Indessen kann man, wenn man destillirtes Wasser in einem kleinen Glaskolben lange kocht, so dass die Luft aus dem obern Theile des Kolbens ausgetrieben und durch Wassergas ersetzt wird, dann aber den Kolben während des Kochens luftdicht verkorkt, nachher durch Gefrieren dieses Wassers eine völlig luftfreie und durchsichtige Eismasse erhalten, in welcher sich das Eis vom Wasser nur durch die Zurückwerfung des Lichtes, von den Krystallflächen des Eises, unterscheiden lässt. Allein selbst dieses Eis ist leichter, als Wasser. Die Ausdehnung des Eises geschieht mit solcher Kraft, dass eine kupferne Kugel, wenn man sie voll Wasser füllt und stark zupfropft, beim Gefrieren des Wassers zerspringt.

Wasser, welches andere Stoffe, z. B. Salze, Säuren, Alkohol u. dgl. mehr, enthält, gefriert, mit wenigen Ausnahmen, schwieriger, und das zwar um so mehr, je mehr es von diesen Beimischungen enthält. Wenn ein Theil einer solchen Auflösung gefriert, so gefriert gewöhnlich fast nur das Wasser und die rückständige Auflösung ist dann um so viel mehr concentrirt. Daher pflegt man auf diese Weise z. B. Essig und Citronensaft zu concentriren.

Das Eis ist wärmeleitend für alle Wärmegrade unter  $0^{\circ}$ , wiewohl es die Wärme sehr schlecht leitet. Ueber den Frostpunkt hinaus saugt es die Wärme ein und verwandelt sich dadurch in Wasser. Durch Reiben kann es elektrisch werden und ist sonach ein Nichtleiter für die Elektrizität. — Wenn das Eis aufthaut, erhalten sich die regelmäsigsten Krystalle, nebst den zuerst gebildeten Nadeln, länger, als das übrige, minder regelmäsig Angeschossene. Beim Schmelzen zu Wasser von  $0^{\circ}$  Temperatur bindet es ebenso viel Wärme, als zur Erwärmung einer gleichen Menge eiskalten Wassers bis  $+75^{\circ}$  erforderlich sein würde.

Das Wasser in flüssiger Gestalt ist, wie alle Flüssigkeiten, wenig elastisch und lässt sich so unmerklich wenig zusammendrücken, dass man es für unmöglich gehalten hat, es in ein engeres Volumen zu zwingen. Der Druck einer ganzen Atmosphäre vermindert seinen ganzen Umfang kaum um 0,000048, allein durch seine eigene Schwere wird es dennoch in Seen

und im Meere so zusammengedrückt, dass seine Dichtigkeit von der Oberfläche nach dem Boden zu immer mehr zunimmt. Die Zusammendrückung des Wassers war lange Zeit schwer zu bestimmen, weil die Gefäße, worin dies geschah, durch den Druck ausgedehnt werden konnten, bis Perkins darauf kam, den Apparat, worin die Zusammendrückbarkeit des Wassers bestimmt werden sollte, mit gleich stark comprimirtem Wasser zu umgeben. Dieser Apparat ist dann von Oersted so vereinfacht worden, dass der Versuch nun zu denjenigen gehört, welche mit der größten Leichtigkeit in einer Vorlesung gezeigt werden können. Bei diesen Versuchen fand Oersted, dass sich das Wasser bei oder nahe bei  $+ 4^{\circ}$  der Größe des Drucks einigermaßen proportional zusammendrücken lässt, aber dass der Versuch bei höheren Temperaturen ausweist, dass die Zusammendrückung nicht proportional dem Druck zunimmt. Er glaubt, dass dieses in der bei der Volumverminderung erhöhten Temperatur, die für jeden Atmosphären-Druck  $\frac{1}{40}$  Thermometergrade entspricht, seinen Grund habe. Bei  $+ 4^{\circ}$  wird das Volumen des Wassers so unbedeutend durch die Wärme verändert, dass die Wärme-Entwickelung da keinen merkbaren Widerstand gegen die zusammendrückende Kraft ausüben kann, wie die unten angeführten Tabellen über die Ausdehnung des Wassers durch ungleiche Temperaturen ausweisen.

Die specifische Wärme, sowie das specifische Gewicht des Wassers werden zu 1,000 angenommen und dienen zum Maßstabe für alle anderen Materien. Reines Wasser hat weder Farbe, Geruch, noch Geschmack, und ist an und für sich völlig unveränderlich.

Das Wasser wird durch die Wärme ausgedehnt, wie alle anderen Körper; allein diese Ausdehnung unterscheidet sich auf eine merkwürdige Weise von der Ausdehnung anderer Materien. Sie ist sehr gering und macht von  $0^{\circ}$  bis  $+ 100^{\circ}$  nur 0,012 vom Volumen des Wassers aus. — Dabei ist die Dichtigkeit des Wassers nicht bei  $0^{\circ}$  am größten, sondern tritt erst bei oder nahe bei  $4^{\circ}$  ein. Es ist nicht möglich, genau den Punkt zu bestimmen, bei welchem das Maximum der Dichtigkeit stattfindet, weil die Unterschiede im Volumen des Wassers zwischen  $3^{\circ},75$  und  $4^{\circ},5$  so klein sind, dass sie sich nicht mit völliger Zuverlässigkeit messen lassen, und deshalb ist der Punkt der größten Dichtigkeit des Wassers bei verschiedenen Versuchen bald ein wenig über, bald ein wenig

unter  $4^{\circ}$  ausgefallen, so dass man, ohne einen bemerkenswerthen Fehler zu begehen, genau diese Gradzahl dafür annehmen kann. Die Hauptsache ist, dass die Volumveränderungen des Wassers auf beiden Seiten dieses Punktes richtig bestimmt worden sind. Von diesem Punkte an dehnt es sich beständig aus, sowohl beim Abkühlen, als bei der Erwärmung, so dass es bei  $0^{\circ}$  genau dasselbe Volumen, wie bei  $+ 9^{\circ}$  einnimmt. Dieser Umstand lässt sich durch einen sehr einfachen Versuch darthun. Man stellt nämlich in ein Glas mit Wasser von  $0^{\circ}$  zwei Thermometer, so dass die Kugel des einen ein Stückchen über der andern steht. So wie nun das Wasser erwärmt wird, steigt das Thermometer, dessen Kugel zu unterst steht, weil das wärmere Wasser in dem kältern niedersinkt. Ist das unterste bis zu  $+ 4^{\circ}$  gekommen, so steigt es nicht; allmählig aber steigt das obere bis zu  $+ 4^{\circ}$ , und beide stehen nunmehr gleich. Hat dies einige Augenblicke gedauert, so steigt das obere in weit schnellerm Verhältnisse, als das untere, weil nunmehr das erwärmte Wasser auf dem kältern schwimmt. Indess kann der angeführte Versuch nie so scharf werden, dass er mehr als eine Approximation zu dem richtigen Thermometerstande gebe, und viele Physiker haben auf verschiedene Arten hierüber Untersuchungen angestellt, deren Ausschlag zwischen 3 und 5 Grad variirte. Die ausführlichste Untersuchung hierüber wurde von Hällström in Åbo angestellt, und diese gab, bei Beobachtung und Correction aller Umstände, die irre führen konnten, die oben angeführte Gradzahl  $+ 4^{\circ}$ .

Das Wasser bricht gleichwohl in diesem Zustande der höchsten Dichtigkeit das Licht nicht stärker, als bei niedrigeren Graden. Arago und Fresnel haben beobachtet, dass das Brechungsvermögen desselben bis zum Gefrierpunkte beständig zunimmt, ganz so, als ob das Wasser bis zu seinem Erstarren sich fortwährend zusammenzöge.

Diese Ausnahme von den, für die Einwirkung der Wärme auf liquide Körper, bestehenden Gesetzen verdient um so mehr große Aufmerksamkeit, weil, wenn sich dies nicht so verhielte, ein großer Theil der kälteren Zonen unsers Erdballs unbewohnt bleiben würde. Das Wasser würde nämlich im Winter ziemlich bald, selbst in den größten Seen, bis  $0^{\circ}$  und darunter abgekühlt werden und seiner ganzen Masse nach auf einmal erstarren, alle Fische würden sterben, die übrigen

Klassen der lebenden Wesen aber Mangel an flüssigem Wasser leiden und die Sommer kaum hinreichen, diese ungeheuern Eismassen wieder zu schmelzen. So aber sinkt das Wasser, sobald es bis zu  $+ 4^{\circ}$  abgekühlt ist, in den Seen zu Boden, und wenn endlich der ganze See diese Temperatur angenommen hat, so kann nur die Oberfläche desselben noch unter diese Temperatur hinab abgekühlt werden, weil nun das kältere Wasser leichter, als das warme, ist, und weil das Wasser, wie alle tropfbaren Flüssigkeiten, die Wärme sehr langsam leitet. Der Grund der Seen behält daher die Temperatur von  $+ 4^{\circ}$ , und das Wasser, welches aus ihnen ausfließt, ist stets 3 bis  $4^{\circ}$  über den Eispunkt erwärmt, behält auch diese Temperatur auf dem Boden der Flüsse, so dass selbst in unseren kältesten Wintern Ströme und große Bäche selten bis zum Boden ausfrieren.

Im Meere hingegen, wo das Wasser sehr viel Salz aufgelöst enthält, tritt, nach Marcey's Versuchen, diese Abweichung nicht ein. Das salzige Meerwasser ist bei  $+ 4^{\circ}$  nicht am dichtesten und hat keinen entsprechenden dichtern Punkt, sondern es zieht sich beständig zusammen, bis es gefriert, und auch dann erstarrt nur salzfreies Wasser, das Salz aber bildet mit dem ungefrorenen Wasser eine um so mehr concentrirte und schwerere Flüssigkeit; daher auch auf dem Meere nur die Oberfläche des Wassers zu Eis gefrieren kann.

Erman d. J. hat gezeigt, dass die Gegenwart von Kochsalz in dem Wasser den Punkt des Minimums von Dichtigkeit erniedrigt, bis er bei einem Salzgehalte, der 1,20 spec. Gew. der Auflösung erreicht, ganz verschwunden ist. Despretz hat gezeigt, dass alle Lösungen in Wasser ein Maximum von Dichtigkeit besitzen, dass aber dieses Maximum bei vielen unter den Erstarrungspunkt fällt. Bei einer geringern Quantität von aufgelösten Stoffen erhält es sich über  $0^{\circ}$ , aber schon 7 Procent Kochsalz vom Gewicht seines Lösungswassers erniedrigen es bis auf  $- 12^{\circ}$ . Die Wirkung der aufgelösten Stoffe auf die Erniedrigung des Punkts der größten Dichtigkeit des Wassers ist jedoch sehr ungleich, je nach der Ungleichheit der aufgelösten Stoffe. Chlorkalium z. B. erniedrigt ihn viel weniger, als Chlornatrium (Kochsalz).

Hällström hat folgende Tabellen über die Volumenveränderungen des Wassers nach verschiedenen Wärmegrä-

den, für die gewöhnlichen Temperaturen der Luft, gegeben, wobei er, durch Anwendung des Probabilitäts-Calculs, bestimmte, dass die Unsicherheiten in den angegebenen Gewichten 0,0000035 betragen und folglich nur die zwei letzten Decimalzahlen betreffen.

Tabelle über das spec. Gewicht und das Volumen des Wassers von 0° bis 30° Temperatur.

Temperatur.	Specificsches Gewicht.	Volumen.
0°	1,	1,
1	1,0000466	0,9999536
2	1,0000799	0,9999202
3	1,0001004	0,9998996
4	1,00010824	0,99989177
5	1,0001032	0,9998968
6	1,0000856	0,9999144
7	1,0000555	0,9999445
8	1,0000129	0,9999872
9	0,9999579	1,0000421
10	0,9998906	1,0001094
11	0,9998112	1,0001888
12	0,9997196	1,0002804
13	0,9996160	1,0003841
14	0,9995005	1,0004997
15	0,9993731	1,0006273
16	0,9992340	1,0007666
17	0,9990832	1,0009176
18	0,9989207	1,0010805
19	0,9987468	1,0012548
20	0,9985615	1,0014406
21	0,9983648	1,0016379
22	0,9981569	1,0018465
23	0,9979379	1,0020664
24	0,9977077	1,0022976
25	0,9974666	1,0025398
26	0,9972146	1,0027932
27	0,9969518	1,0030575
28	0,9966783	1,0033327
29	0,9963941	1,0036189
30	0,9960993	1,0039160

Tabelle über das spec. Gewicht und das Volumen des Wassers, = 1 genommen bei der Temperatur der größten Dichtigkeit, = + 4° C.

Temperatur.	Specificsches Gewicht.	Volumen.
0°	0,9998918	1,0001082
1	0,9999382	1,0000617
2	0,9999717	1,0000281
3	0,9999920	1,0000078
4	1,	1,
5	0,9999950	1,0000050
6	0,9999772	1,0000226
7	0,9999472	1,0000527
8	0,9999044	1,0000954
9	0,9998497	1,0001501
10	0,9997825	1,0002200
11	0,9997030	1,0002970
12	0,9996117	1,0003888
13	0,9995080	1,0004924
14	0,9993922	1,0006081
15	0,9992647	1,0007357
16	0,9991260	1,0008747
17	0,9989752	1,0010259
18	0,9988125	1,0011888
19	0,9986387	1,0013631
20	0,9984534	1,0015490
21	0,9982570	1,0017560
22	0,9980489	1,0019549
23	0,9978300	1,0021746
24	0,9976000	1,0024058
25	9,9973587	1,0026483
26	0,9971070	1,0029016
27	0,9968439	1,0031662
28	0,9965704	1,0034414
29	0,9962864	1,0037274
30	0,9959917	1,0040245

Despretz hat eine ähnliche tabellarische Uebersicht für alle Temperaturen zwischen 0° und 100° gegeben. Er hat die Vergrößerungen in den Volumem ein wenig größer, als Häll-

ström gefunden. Ich will hier aus dieser Tabelle seine Resultate für jeden zehnten Grad mittheilen, welche Tabelle also anzeigt, um wie viel das Volumen von 1000 Theilen Wasser von  $+ 4^{\circ}$  für eine jede der nebenstehenden Gradzahlen ausgedehnt wird.

Bei $+ 10^{\circ}$	um	0,2684
20	—	1,79
30	—	4,33
40	—	7,73
50	—	12,05
60	—	16,98
70	—	22,55
80	—	28,85
90	—	35,66
100	—	43,15.

Von  $+ 4^{\circ}$  an dehnt es sich sodann allmählig aus, bis sein Volumen bei  $+ 100^{\circ}$  am größten ist. Dann kommt das Wasser in's Kochen und wird in Gas verwandelt. Einige Augenblicke zuvor, ehe es zu kochen anfängt, hört man gewöhnlich einen tönenden Laut. Dies rührt daher, dass die Blasen von Wassergas, welche sich auf dem Boden bilden, während des Aufsteigens sich abkühlen und verdichten, wodurch ein leerer Raum entsteht, welcher von Wasser ausgefüllt wird und diesen Ton verursacht. Sobald die ganze Wassermasse die Temperatur von  $+ 100^{\circ}$  angenommen hat, steigen die Dämpfe unverändert empor, der Ton verschwindet und es entsteht das gewöhnliche Geräusch des Kochens. Da der Kochpunkt des Wassers bei  $+ 100$  Thermometergraden eigentlich genau für die Barometerhöhe von 336 Pariser Linien gilt, so ist zu bemerken, dass für jede Linie, die das Barometer zwischen 342 und 320 Linien steigt oder fällt, der Kochpunkt sich auch um  $\frac{24}{1000}$  eines Grades erhöht oder erniedrigt. Um das Wasser vom Kochpunkte an in Gasgestalt zu verwandeln, wird, nach Despretz's Versuchen, ebenso viel Wärme erfordert, als um die Temperatur des Wassers von  $+ 100^{\circ}$  bis  $+ 531^{\circ}$  zu erhöhen. (Watt giebt es zu 524, Ure zu 537, und Clement und Desormes zu 550 an.) Nach Gay-Lussac

nimmt ein gewisses Volumen Wasser, wenn es in Wassergas verwandelt wird, bei 76 Centimeter Barometerhöhe und  $+ 100^{\circ}$  Temperatur, einen 1696,4mal so großen Raum ein, als vorher in tropfbarflüssiger Gestalt.

Das Wassergas behält seine Gasgestalt, vom Kochpunkte an, bei allen höheren Graden in freier Luft, und wenn es nicht zusammengedrückt wird, beständig bei  $\cdot$  Das Volumen des Wassergases vermehrt sich bei Zunahme der Wärmegrade auf dieselbe Weise, wie es mit anderen Gasarten der Fall ist. Auf dieser Eigenschaft des Wassergases beruht die Wirkung der Dampfmaschinen. In seinem reinen Zustande hat es folgende Eigenschaften: Es ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack. Es ist leichter als die Luft. Sein spec. Gewicht ist schwer durch Wägung auszumitteln; aber Gay-Lussac hat gezeigt, dass von 2 Volumen Wasserstoffgas und einem Volumen Sauerstoffgas 2 Vol. Wassergas gebildet werden, woraus folgt, dass dessen specifisches Gewicht 0,6214 ist. Gay-Lussac's directe Versuche gaben 0,6235, die von Anderson gaben 0,625 und die von Schmeddink 0,62574. Seine specifische Wärme, verglichen mit der der Luft, ist  $= 0,96$  oder vielleicht mit der der Luft gleich; mit einem gleichen Gewichte Luft verglichen 3,136, und mit einem gleichen Gewichte flüssigen Wassers 0,8407. Diese letztere Vergleichung zeigt an, dass die Wärme, welche erfordert wird, um die Temperatur des flüssigen Wassers um eine Anzahl Wärmegrade, z. B. 10 Grade, zu erhöhen, sich verhält zu der Wärme, welche erfordert wird, um die Temperatur eines gleichen Gewichts von Wassergas um dieselbe Anzahl Grade zu erhöhen, wie 1,0000:0,8407.

Wird das Wassergas unter  $+ 100^{\circ}$  abgekühlt, so verdichtet es sich wieder zu flüssigem Wasser. Geschieht diese Abkühlung in der Luft, so geht das Gas in den Mittelzustand über, in welchem wir es Dampf oder Dunst nennen und bildet eine mit den Wolken gleichartige Zusammenhäufung von Wasser in seiner feinsten mechanischen Vertheilung. Das niedergeschlagene Wasser nimmt aber dabei nicht die Gestalt von Tropfen, sondern von kleinen, unendlich feinen Bläschen an. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man mit einem Mikroskope von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Zoll Brennweite die Wasserdämpfe betrachtet, welche sich über



einer etwas erhitzten dunkeln Flüssigkeit, z. B. Kaffee oder Binte, bilden; man sieht hier diese kleinen Bläschen sich nach mehreren Richtungen bewegen, nämlich nach den Luftströmen, welche durch die Erwärmung der Oberfläche der Flüssigkeit entstehen. Dasselbe kann man in den Wolken auf hohen Bergen, oder an einem nebligen Tage beobachten, wenn man mit einem ähnlichen Mikroskope nach einem dunkeln Körper, z. B. dem Boden einer schwarzen Dose, hin sieht. Hier und da sieht man zugleich einen wirklichen kleinen Tropfen durch den Brennpunkt des Vergrößerungsglases gehen, wodurch man in den Stand gesetzt wird, jene Bläschen damit zu vergleichen. Sie sind von verschiedener Größe; nach Saussure's Messungen beträgt der Durchmesser der kleinsten  $\frac{1}{4500}$  Zoll, bei den größten aber  $\frac{1}{2700}$  Zoll. — Wenn die Bläschen an einander stößen, so zerspringen sie und bilden einen kleinen Tropfen. — Geschieht die Abkühlung des Wassergases auf einer kalten Flüssigkeit oder auf einem festen Körper, so entsteht kein Dampf, sondern das Wasser setzt sich darauf gleich in völlig flüssiger Gestalt ab.

Was ich hier von der Verdichtung des Wassergases und von der Bildung der Wasserdämpfe gesagt habe, gilt auch für alle andere, durch Kochen verflüchtigte Flüssigkeiten, die sich in der Luft oder auf kälteren Körpern verdichten.

*Verdunstung. Luftfeuchtigkeit.* Lässt man Wasser in offener Luft stehen, so verliert es nach und nach am Gewichte und trocknet zuletzt ganz ein. Dies nennt man Verdunstung; sie geht um so schneller von statten, je höher die Temperatur ist, je größere Oberfläche das Wasser hat, und je schneller die Luft darüber wechselt.

Man hat darüber gestritten, ob das Wasser hierbei von der Luft aufgelöst werde, wie ein Salz im Wasser, oder ob es in ein Gas verwandelt werde, welches nicht von der Luft, sondern bloß von der Temperatur herrühren würde. — Die letztere Meinung ist durch genaue Versuche bestätigt worden. Man hat nämlich Wasser in den luftleeren Raum des Barometers eingeschlossen und hat gefunden, dass dasselbe hier ebenso gut, als in freier Luft, Gasgestalt annimmt, und dass bei gleichem Thermometergrade eine gleich große Menge Wasser in Dämpfe verwandelt wird, als wenn die Luft zu-

gleich Zutritt hat. Auch sind wir durch diesen Versuch belehrt worden, dass unsere Erde, sie möchte nun von atmosphärischer Luft umgeben sein oder nicht, dennoch eine Atmosphäre von Wassergas um sich haben würde, dessen Quantität von der Temperatur abhängen und bei gleichen Temperaturen; mit oder ohne Luft, immer gleich groß sein würde.

Dies beweist sonach, dass die chemische Verwandtschaft der Luft zum Wasser dessen Verdunstung nicht vermehrt, und das um so mehr, als alle Gasarten bei gleichen Temperaturen gleiche Wassermengen aufnehmen; Auf der andern Seite scheint damit im Widerspruche zu stehen, dass die Verdunstung des Wassers durch Luftwechsel oder Wind vermehrt wird und dass das Wasser dabei so viel Wärme bindet, dass dessen verdunstende Oberfläche abgekühlt wird. Dieser Widerspruch ist indessen nur scheinbar, denn der Luftwechsel erleichtert die Verdunstung nur in so weit, als er das über der Wasseroberfläche stehende Wassergas fortführt. Wenn man sich eine verdunstende Wasseroberfläche vorstellt, findet man, dass sich in der nächsten obern Luftschicht eine Lage von Wassergas bilden muss, welche auf ihr ruht, und von dem neu hinzukommenden Gase gehoben werden, dadurch aber die Verdunstung immer langsamer fortschreiten muss, je dicker diese Lage von Wassergas wird. Das Wassergas wirkt hier der Verdunstung theils durch seine Schwere entgegen, theils durch seine Trägheit (*vis inertiae*, oder den Widerstand, den ein jeder ruhende Körper gegen denjenigen ausübt, welcher ihn in Bewegung setzen will). Die Luft ist demnach mehr ein Hinderniss der Verdunstung, als ein Beförderungsmittel derselben, weil sie den Raum einnimmt, in welchem sich das Wassergas ausbreiten würde. Daher geht die Verdunstung auf hohen Bergen, in einer dünnern Luft, weit schneller von statten, wo das Wassergas mehr Raum zu seiner Ausbreitung hat; im Allgemeinen vermehrt sich die Verdunstung in dem nämlichen Verhältnisse, wie der Druck der Luft abnimmt, so dass sie, nach Daniell, bei dem halben Drucke verdoppelt ist, und im luftleeren Raume verbreitet sich das Verdunstende mit der Geschwindigkeit einer abgeschossenen Kanonenkugel.

Uebrigens muss die Verdunstung die verdunstende Oberfläche abkühlen, ungeachtet das Aufsteigen des Wassers in Gasgestalt nur durch die Wärme dieser Oberfläche bestimmt

wird. Denn wenn eine Wasserfläche z. B. bei  $+ 15^{\circ}$  in trockener Luft (d. h. in solcher, welche nicht vorher schon Wassergas enthielt) verdunstet, so steigt das erste Gas mit der Tension\*) des Wassers auf, welche das letztere bei  $+ 15^{\circ}$  besitzt. Das Wasser muss aber, um sich in Gas zu verwandeln, Wärme binden und dadurch die Fläche, von welcher es in Gasgestalt aufsteigt, abkühlen. Hätte diese Abkühlung  $\frac{1}{2}$  Grad betragen, so behielte das zurückgebliebene Wasser  $+ 14\frac{1}{2}$  Grad und verdunstete nun mit der ihm bei diesem Wärmegrade zukommenden Tension. Wenn nun zugleich das neugebildete Wassergas entfernt wird, so geschieht die Verdunstung um so viel schneller, und die Abkühlung wird verhältnissmäßig desto stärker, weil die verlorene Wärme des Wassers nicht mit gleicher Schnelligkeit von der Luft und den benachbarten Körpern hinlänglich ersetzt wird. Dadurch kann das Wasser bei niedrigen Wärmegraden in trockener Luft bis zum Gefrieren abgekühlt werden, und Aether, Schwefelkohlenstoff und andere sehr flüchtige Körper können aus ganz gleichem Grunde bei der Sommer-Temperatur der Luft, durch Verdunstung auf die angegebene Weise, einen noch weit höhern Kältegrad hervorbringen. Jede verdunstende Oberfläche muss daher eine niedrigere Temperatur, als die benachbarten Körper, haben, und das um so viel mehr, je schneller die Verdunstung vor sich geht, und je weniger die Wärme von den Umgebungen vollständig ersetzt wird.

Aus allem diesen ergibt sich, dass der Wassergehalt der Atmosphäre nicht von dem Lösungsvermögen der Luft herzu-leiten sei, sondern dass das in derselben enthaltene Wasser ein wahres Wassergas ist, welches, unabhängig von ihr, bei unveränderlicher Temperatur, bis zu einer unveränderlichen Menge den Erdball umgeben würde. — Weil ich hier von Gas rede, muss ich nochmals an den Unterschied zwischen Gas und Dunst oder Dampf erinnern, dass nämlich der letztere ein in der Luft niedergeschlagenes Gas ist, in welchem der, aus der Gasgestalt versetzte Stoff sich noch in der feinsten mechanischen Zertheilung, in Gestalt eines unklaren Rauches, schwebend erhält; — vor allen Dingen aber darf man

\*) Hierunter versteht man den Grad des Strebens flüchtiger Körper nach Gasgestalt, wovon weiter unten die Rede sein wird.

nicht das unbeständige Gas mit dem Dampfe verwechseln, ob-  
schon manche Schriftsteller unrichtiger Weise beide als gleich-  
bedeutend betrachten.

Das Wassergas hat auch die allen Gasarten gemeinschaft-  
liche Neigung, sich stets mit anderen Luftarten zu vermischen;  
daher breitet es sich überall in der Luft aus, so dass der Druck  
der Atmosphäre der Verdunstung des Wassers nur insofern  
hinderlich ist, als er die Ausbreitung des Wassergases er-  
schwert. Ueberhaupt kann die Verdunstung keineswegs durch  
den Druck irgend einer andern Gasart verhindert werden, als  
durch das Wassergas selbst, oder überhaupt durch dasjenige  
Gas, welches durch die Verdunstung selbst erst neu gebildet  
wird. Deshalb geht die Verdunstung desto schneller vor sich,  
je weniger Wassergas in der Luft enthalten ist, und hört so  
gut wie ganz auf, wenn diese so viel Gas aufgenommen hat,  
als sich bei der Temperatur der verdunstenden Oberfläche  
darin erhalten kann.

Alles, was ich hier vom Wasser gesagt habe, gilt auch von  
allen anderen flüchtigen Körpern, z. B. Aether, Alkohol, Schwe-  
felsäure, Quecksilber u. dergl. m., obgleich die Verdunstung  
bei den letzteren, weniger flüchtigen Körpern so wenig bedeu-  
tend ist, dass sie bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft  
für 0 angesehen werden kann.

Wenn Wasser oder irgend eine andere flüchtige Flüssig-  
keit verdunstet und das Gas davon mit der Luft sich ver-  
mengt, so wird die ganze Masse der Luft dadurch um so viel  
schwerer, als die zugetretene unbeständige Gasart mehr, als  
die Luft für sich, wiegt, und folglich muss dieselbe auch eine  
um so viel höhere Quecksilbersäule tragen. Man kann sich  
hiervon leicht durch einen ganz einfachen Versuch überzeu-  
gen. Man biege nämlich eine Glasröhre, von  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{4}$  Zoll  
innerm Durchmesser, in Gestalt eines Hebers und schmelze  
den einen Schenkel derselben am Ende zu. In den offenen  
Schenkel gieße man dann so viel Quecksilber, dass es etwas  
über die Mitte des Schenkels zu stehen kommt, lasse dann  
durch Neigung des Hebers aus dem andern verschlossenen  
Schenkel derselben so viel Luft heraus, dass das Quecksilber  
in beiden Schenkeln in gleicher Höhe steht, wenn man den  
Heber aufrecht stellt. Ist dies geschehen, so befestige man  
den Heber in dieser Stellung. Hierauf binde man an das Ende

eines geglähten und weichen Eisendrahts ein kleines Stück feinen Waschschwamm fest, welches man mit irgend einer flüchtigen Flüssigkeit, als Wasser, Alkohol oder Aether, angefeuchtet hat, und führe diesen Schwamm durch das Quecksilber hindurch in den verschlossenen Schenkel, wo man ihn einige Augenblicke lässt. Hier verdunstet nun die Flüssigkeit so lange, bis so viel von diesem Gase, als bei der bestehenden Temperatur sich erhalten kann, die Gasgestalt angenommen hat. Wenn man hierauf den Draht nebst dem Schwamme wieder herausnimmt, bemerkt man, dass das Quecksilber im offenen Schenkel höher als im andern Schenkel steht. Beim Wasser beträgt dieser höhere Stand in der gewöhnlichen Luft-Temperatur nicht mehr als eine oder ein paar Linien, beim Alkohol aber mehr und beim Aether sogar einige Zolle.

Stellt man den Versuch auf die Art an, dass man mehrere Barometerröhren mit Quecksilber füllt und sie dann umgekehrt in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß neben einander stellt, so wird man (wenn von diesen Röhren, vor der Füllung mit Quecksilber, die eine völlig rein und ausgetrocknet gewesen, die zweite aber mit Wasser, die dritte mit Alkohol und die vierte mit Aether angefeuchtet worden ist) finden, dass das Quecksilber in allen diesen Röhren eine ungleiche Höhe einnimmt, und dass es hier bei derjenigen Flüssigkeit am niedrigsten steht, bei welcher es im vorigen Versuche den höchsten Stand einnahm. In beiden Fällen aber wirkt einerlei Ursache; im erstern nämlich hebt die Schwere des unbeständigen Gases eine Quecksilbersäule bis zu einer gewissen Höhe; im letztern Falle hingegen ersetzt die Schwere des unbeständigen Gases eine gleich hohe Quecksilbersäule, um der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten.

Man bedient sich der Höhe der Quecksilbersäule als eines Maßes für die Neigung flüchtiger Flüssigkeiten, Gasgestalt anzunehmen, und nennt diese Neigung deren Expansionskraft oder Tension; so sagt man z. B., die Tension des Wassers betrage bei  $+ 15^{\circ}$  Temperatur  $\frac{1}{2}$  Zoll, oder genauer 12,837 Millimeter, weil das Wassergas bei dieser Temperatur eine Quecksilbersäule von dieser Höhe tragen kann. Folgende (aus Biot's *Traité de Physique expérimentale et mathématique*, T. I. p. 531. entlehnte) Tabelle zeigt die

Tension des Wassers in Millimetern für jeden Grad  
des hunderttheiligen Thermometers.

Grade.	Tension.	Grade.	Tension.	Grade.	Tension.
—20	1,333	+16	13,630	+52	98,075
—19	1,429	17	14,468	53	103,06
—18	1,531	18	15,353	54	108,27
—17	1,638	19	16,288	55	113,71
—16	1,755	20	17,314	56	119,39
—15	1,879	21	18,317	57	125,31
—14	2,011	22	19,417	58	131,50
—13	2,152	23	20,577	59	137,94
—12	2,302	24	21,805	60	144,66
—11	2,461	25	23,090	61	151,70
—10	2,631	26	24,452	62	158,96
— 9	2,812	27	25,881	63	166,56
— 8	3,005	28	27,390	64	174,47
— 7	3,210	29	29,045	65	182,71
— 6	3,428	30	30,643	66	191,27
— 5	3,660	31	32,410	67	200,18
— 4	3,907	32	34,261	68	209,44
— 3	4,170	33	36,188	69	219,06
— 2	4,448	34	38,254	70	229,07
— 1	4,745	35	40,404	71	239,45
0	5,059	36	42,743	72	250,23
+ 1	5,393	37	45,038	73	261,43
2	5,748	38	44,579	74	273,03
3	6,123	39	50,147	75	285,07
4	6,523	40	52,998	76	297,57
5	6,947	41	55,772	77	310,49
6	7,396	42	58,792	78	323,89
7	7,871	43	61,958	79	337,76
8	8,375	44	65,627	80	352,08
9	8,909	45	68,751	81	367,00
10	9,475	46	72,393	82	382,38
11	10,074	47	76,205	83	398,28
12	10,707	48	80,195	84	414,73
13	11,378	49	84,370	85	431,71
14	12,087	50	88,742	86	449,26
15	12,837	51	93,301	87	467,39

Grade.	Tension.	Grade.	Tension.	Grade.	Tension.
+ 88	486,09	+103	843,98	+118	1366,22
89	505,38	104	873,44	119	1407,24
90	525,28	105	903,64	120	1448,88
91	545,80	106	934,81	121	1491,58
92	566,95	107	966,31	122	1534,89
93	588,74	108	994,79	123	1578,96
94	611,18	109	1032,04	124	1623,67
95	634,27	110	1066,06	125	1669,31
96	658,05	111	1100,87	126	1715,58
97	682,59	112	1136,43	127	1762,56
98	707,63	113	1172,78	128	1810,25
99	733,46	114	1209,90	129	1858,63
100	760,00	115	1247,81	130	1907,67
101	787,27	116	1286,51		
102	815,26	117	1325,98		

Wenn wir zu dem oben angeführten Beispiele vom Heber zurückkehren und uns vorstellen, dass das Glas des zugeblasenen Schenkels desselben das Vermögen besitze, sich auszudehnen, so sollte das Quecksilber im offenen Schenkel herabsinken, während die Luft im andern Schenkel durch das hinzugekommene Volumen des Wassergases ihren Umfang erweitert. Allein, wenn man die Expansionskraft oder Tension der verdunsteten Flüssigkeit kennt, so ist leicht zu berechnen, um wie viel die Luft durch den Zutritt derselben ausgedehnt wird, weil die Summe der Tensionen von beiden dem Drucke der Atmosphäre das Gleichgewicht halten, das heißt, der Barometerhöhe, bei welcher der Versuch gemacht wird, gleich sein muss. Nehmen wir an, dass wir bei 76 Centimeter Barometerhöhe eine Flüssigkeit, deren Tension 38 Centimeter beträgt, in der Luft verdunsten lassen, so bleibt die Summe der Tensionen von beiden, so lange sie eingeschlossen sind, 1,14 Meter; erhalten sie aber Freiheit, sich auszudehnen, so vermehrt sich ihr Volumen, bis ihre gemeinschaftliche Tension nur noch 76 Centimeter beträgt. Dann wird aber das Volumen der Luft verdoppelt, so dass deren Tension nur 38 Centimeter ausmacht, h. h. das Volumen des zugegetretenen Gases war dem Volumen der Luft gleich. Beträgt hingegen die

Tension der Flüssigkeit 19 Centimeter, so muss sich die Luft ausdehnen, bis ihre Tension 57 Centimeter wird, d. h. ihr Volumen vermehrt sich um  $\frac{1}{4}$ , denn  $19 : 76 = 1 : 4$ , und das Volumen des neugebildeten Gases macht  $\frac{1}{4}$  vom Volumen der Luft aus. Wäre ferner die Tension der Flüssigkeit 72 Centimeter (z. B. wie die des Aethers nahe an seinem Siedepunkte), so müsste die Luft sich so weit ausdehnen, bis ihre Tension nur noch 4 Centimeter betrüge, d. h. um ihr 19faches; weil  $4 : 76 = 1 : 19$ . Wir wählen noch ein Beispiel aus Biot's Tabelle. Wir sehen aus dieser, dass die Tension des Wassers bei  $+ 18^\circ = 15,355$  Millimeter beträgt, d. h. dass die eigenthümliche Expansion der Luft dann 744,647 Millimetern entsprechen muss. Da nun  $15,35 : 760 = 1 : 49,5$ , so muss die Luft sich um 2 Procent ihres Volumens ausgedehnt haben, welches das Volumen des gasförmigen Wassers ausmacht.

Auf Veranstaltung der französischen Regierung haben Dulong und Arago Versuche über die Tension des Wassers bei höheren Temperaturen angestellt. Folgende Tabelle zeigt das aus ihren Versuchen zusammengestellte Resultat:



Elasticität der Dämpfe		Zugehörige Temperatur des Dampfes.	Druck auf einen Quadratcenti- meter in Kilo- grammen.
in Atmosphä- ren ausge- drückt.	verglichen mit einer Quecksil- bersäule in Metern.		
1	0,76 <sup>m</sup>	100°	1,033 <sup>k</sup>
1,5	1,14	112,2	1,549
2	1,52	121,4	2,066
2,5	1,90	128,8	2,582
3	2,28	135,1	3,099
3,5	2,66	140,6	3,615
4	3,04	145,4	4,132
4,5	3,42	149,06	4,648
5	3,80	153,08	5,165
5,5	4,18	156,8	5,681
6	4,56	160,2	6,198
6,5	4,94	163,48	6,714
7	5,32	166,5	7,231
7,6	5,70	169,37	7,747
8	6,08	172,1	8,264
9	6,84	177,1	9,297
10	7,60	181,6	10,33
11	7,36	186,03	11,363
12	9,12	190	12,396
13	9,88	193,7	13,429
14	10,64	197,19	14,462
15	11,40	200,48	15,495
16	12,16	203,6	16,528
17	12,92	206,57	17,561
18	13,68	209,4	18,494
19	14,44	212,1	19,627
20	15,20	214,7	20,660
21	15,96	217,2	21,693
22	16,72	219,6	22,726
23	17,48	221,9	23,759
24	18,24	224,2	24,792
25	19,00	226,3	25,825
30	22,80	236,2	30,990
35	26,60	244,85	36,155
40	30,40	252,55	41,320
45	34,20	259,52	46,485
50	38,00	265,89	51,650

Die Tension aller flüchtigen Flüssigkeiten ist bei dem Siedepunkte sich gleich (d. h. = mit dem Barometerstande), und da alle Gase von der Wärme gleichförmig ausgedehnt werden, so sollte man glauben, dass bei einer gleichen Anzahl von Graden über ihren Siedepunkt hinaus die Tension derselben gleichförmig zunehme. Dasselbe würde dann auch für die Abnahme ihrer Tension unter ihrem Siedepunkte gelten, so dass dieselbe bei einer gleichen Anzahl Graden unter ihrem Kochpunkte auch für alle und jede flüchtige Flüssigkeit sich gleich bleibe. Z. B. das Wasser kocht bei  $+ 100^{\circ}$ , der Alkohol bei  $+ 78^{\circ}$  und der Aether bei  $+ 35^{\circ}$ ; daher sollte das Wasser bei  $+ 80^{\circ}$ , der Alkohol bei  $+ 58^{\circ}$  und der Aether bei  $+ 15^{\circ}$  gleiche Tension haben, weil alle drei  $20^{\circ}$  unter ihren Siedepunkt abgekühlt worden sind. Dalton und Gay-Lussac haben dieses durch Versuche zu bestätigen gesucht. Gay-Lussac giebt an, dass, wenn man einmal den Siedepunkt irgend einer flüchtigen Flüssigkeit bei 76 Centimeter Barometerhöhe bestimmt hat, die oben mitgetheilte Tabelle über die Tension des Wassers für die Flüssigkeit brauchbar ist, sobald man deren Siedepunkt an die Stelle des Siedepunkts vom Wasser setzt und dann eine gleiche Anzahl Grade ab- und hinzurechnet. Versuche aber, die nachher von Ure und Despretz mit Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen angestellt worden sind, scheinen dieser Annahme nicht günstig zu sein. Wir müssen daher über diesen Gegenstand neue Aufschlüsse erwarten.

So wie sich ein unbeständiges Gas bei der Verdunstung in der Luft verhält, ebenso verhält es sich auch, wenn es in einer andern unbeständigen Gasart verdunstet. Daher kann man bei der Destillation zweier mit einander gemengter, aber nicht chemisch verbundener, Flüssigkeiten, wenn man den Siedepunkt beider kennt, das relative Volumen, welches von ihnen in Gasgestalt übergeht, im voraus bestimmen, und wenn auch das specifische Gewicht ihrer Gase bekannt ist, lässt sich sogar die relative Gewichtsmenge, die von beiden überdestillirt, im voraus berechnen (wenn man nämlich die Tension einer jeden Flüssigkeit bei dem Siedepunkte des Gemenges mit dem specifischen Gewichte ihres Gases multiplicirt).

Das Wasser verliert an seiner Neigung zum Verdunsten, d. h. an seiner Expansionskraft oder Tension, wenn es andere

Körper aufgelöst enthält, und erfordert dann zum Kochen eine um so höhere Temperatur, je größer seine Anziehung zu den aufgelösten Stoffen ist. Es hat zwar dann bei einer gleichen Anzahl von Graden unter dem höhern Siedepunkte gleiche Tension mit reinem Wasser; allein sie wird durch die Verdunstung des Wassers und die relative Menge der darin aufgelösten Stoffe verändert, und die Tension wird daher immer schwächer und schwächer und der Kochpunkt höher, je mehr sich die Flüssigkeit concentrirt. Ist sie dann mit den aufgelösten Stoffen völlig gesättigt, so bleibt die Tension und der Kochpunkt unveränderlich. Z. B. eine gesättigte Kochsalzauflösung kocht bei  $+ 109^{\circ}$ , eine ebenfalls gesättigte Auflösung von Salpeter kocht bei  $+ 115\frac{2}{3}^{\circ}$ . Dabei hat jedoch das über der Flüssigkeit angesammelte Wassergas nach Rudberg's Versuchen keine höhere Temperatur als  $+ 100^{\circ}$ . Gewisse Körper verbinden sich mit dem Wasser mit solcher Kraft, dass dessen Tension  $= 0$  wird; dies geschieht aber nur dann, wenn das Wasser eine chemische Verbindung mit den stärkeren Säuren oder den stärkeren Basen eingeht.

Das in der Luft enthaltene Wassergas, oder die Feuchtigkeit der Luft kann durch unendlich viele Umstände Veränderungen erleiden. So verändert sie sich nach der Beschaffenheit des Landes; sie ist größer am Meere und in der Nachbarschaft großer Seen, geringer auf dem festen Lande, und wenn es lange nicht geregnet hat. Hauptsächlich hängen ihre Veränderungen von der Temperatur ab. Wenn diese in einer Luft abnimmt, welche mit so viel Wassergas gemengt gewesen ist, als dieselbe bei diesem Wärmegrade hat aufnehmen können, d. h. welche mit Feuchtigkeit gesättigt gewesen ist, so verliert ein Theil des Wassergases seine Luftgestalt, wird niedergeschlagen und in Dünste verwandelt. Die Durchsichtigkeit der Luft wird dadurch vermindert, und sie wird, je nachdem die Menge des gefällten Wassers größer oder kleiner ist, mehr oder weniger undurchsichtig und nebelartig. Wenn man z. B. im Winter, bei sehr strenger Kälte, eine Thür öffnet, so strömt ein Theil der äußern kalten Luft unten herein, vermengt sich mit der wärmern Zimmerluft, und es wird, wenn die Sonne hinein scheint, ein Nebel sichtbar. Dieser Nebel ist nichts anderes, als der Wasserdampf, der sich aus der wärmern Stubenluft niederschlägt, wenn sie durch die von

aufsen eindringende kalte Luft abgekühlt wird. Bei gewöhnlicher Kälte geschieht dies selten, weil da die eindringende kalte Luft sogleich bis zu einem Grade erwärmt wird, bei welchem sich das Wassergas erhalten kann. Aus demselben Grunde erscheint die ausgeathmete Luft im Winter, nicht aber im Sommer, in Gestalt eines Rauches; denn die Winterkälte schlägt das Wassergas nieder, welches beim Ausathmen von der innern Oberfläche der Lungen ausdünstet; im Sommer aber bleibt es gasförmig und breitet sich in der wärmern Luft aus. Ist jedoch diese schon vorher mit Feuchtigkeit gesättigt, wie während oder zunächst vor einem Regen, so kann man den Hauch des Athems oft selbst bei 18 und 20° Wärme noch sehen, wiewohl er weit schwächer als im Winter sichtbar ist.

Wenn man einen sehr kalten Körper in warme Luft bringt, so überzieht er sich mit Wasser, oder beschlägt, wie man zu sagen pflegt. Dieses Wasser schlägt derselbe aus der Luft nieder, indem er die ihn umgebenden Luftschichten abkühlt und dem darin enthaltenen Wassergase seine Wärme entzieht. Wir sehen dies an frisch gefüllten Wasserflaschen und im Winter an unseren Fensterscheiben. Die Luft in unseren Zimmern hat gewöhnlich + 18° bis + 20° Wärme und enthält zugleich sehr viel Wassergas durch unser Athmen und unsere Ausdünstung; diese Luft wird aber im Winter durch die kälteren Fensterscheiben fortdauernd abgekühlt, daher sich das Wasser auf diesen niederschlägt und, bei hinreichender Kälte, selbst in Eis verwandelt. Ist die Luft im Zimmer sehr trocken, so beschlagen die Fenster nicht, wenn auch die innere und äußere Temperatur sehr verschieden ist. Bringt man aber eine Schale mit warmem Wasser in das Zimmer, durch dessen Verdunstung die Luft ihre volle Sättigung mit Wassergas erhält, so fangen sie nach wenigen Minuten an zu beschlagen.

Außerdem wird der Wassergehalt der Luft auch verändert durch lebende Thiere und Pflanzen; deren stete Ausdünstungen ihn vermehren, so wie durch verschiedene Salze und durch eine Menge anderer auf der Erdoberfläche befindlicher Körper, welche, durch ihre Verwandtschaft zum Wasser, dasselbe aus seiner Gasgestalt in der Luft niederschlagen und deren Feuchtigkeit dadurch vermindern.

Die Eigenschaft poröser Körper, gasförmige Stoffe in ihre

Zwischenräume aufzunehmen und zusammenzudrücken, äußert sich weit stärker auf das in der Luft befindliche Wassergas, als auf die beständigen Gasarten. Das Wasser wird von ihnen in bedeutender Menge condensirt, und wir sagen daher, dass diese Körper Feuchtigkeit einsaugen. Werden sie dann in einer kleinen Glasretorte, oder in einer, an dem einen Ende geblasenen, Glasröhre erhitzt, so geben sie das Wasser wieder von sich, welches sich in Tropfen an dem kältern Theile der Röhre anlegt. Körper, deren Poren so weit sind, dass sie beständige Gasarten nicht bedeutend einsaugen, verdichten dennoch die unbeständigen Gase, und daher kommt es, dass gepulverte Körper, wenn man sie einige Stunden stehen lässt, selbst in trockener Luft, Wassertropfen geben, wenn man sie auf die angeführte Weise in einer Glasretorte oder Glasröhre erhitzt. Werden sie nach der Erwärmung wieder herausgenommen, so ziehen sie wieder, wie vorher, Feuchtigkeit an. Die Mengen des auf diese Weise condensirten Wassers sind, nach der verschiedenen Natur der Körper und nach dem ungleichen Wassergehalt der Luft, verschieden. In einer feuchten Luft wird mehr Wassergas condensirt, und wenn die Luft trockener wird, verdunstet wieder ein Theil des verdichteten Wassergases. Aus dieser Ursache ist es sehr schwierig, gepulverte Körper zu sehr genauen chemischen Versuchen abzuwägen, weil sie, wenn auch durch Glühen alles Wasser aus ihnen ausgetrieben ist, während des Wägens wieder so viel Wasser aus der Luft verdichten, dass es Einfluss auf den Erfolg der Versuche haben kann. In feuchter Luft darf deshalb, nach meinen Erfahrungen, kein gepulverter Körper gewogen werden, wenn man recht genaue Untersuchungen anstellen will.

Die Lehre vom Messen des Wassergas-Gehalts der Luft nennt man Hygrometrie und die dazu bestimmten Instrumente Hygrometer oder Hygroskope. Die Feuchtigkeit der Luft steht, nach dem, was ich darüber angeführt habe, in genauem Verhältnisse mit der Temperatur, so dass sie mit derselben Menge Wassergas, die ihr z. B. bei  $+ 5^{\circ}$  das Maximum von Feuchtigkeit giebt, bei  $+ 20^{\circ}$  ganz trocken sein kann. Das Hygrometer soll uns daher angeben, bei welchem Wärmegrade die Luft mit dem Wassergase, welches sie enthält, ihr Maximum an Feuchtigkeit erreicht haben würde; oder, um einen bestimmtern Ausdruck zu brauchen: welcher Wärmegrads-

Tension ihr Gehalt an Wassergas entspreche; folglich, um wie viel die Luft abgekühlt werden könne, ohne etwas von ihrem Wasser abzusetzen, oder wie viel Wassergas sie, außer demjenigen, welches sie schon vorher enthielt, noch aufzunehmen vermöge.

Um nun zu finden, welchem Grade der Temperatur der Wassergehalt der Atmosphäre entspricht, füllt man Wasser in ein längliches cylindrisches Gefäß; beschlägt das Glas, so wird das Wasser wieder ausgegossen, das Glas äußerlich wieder völlig gut abgetrocknet und das Wasser abermals hineingegossen. Setzt sich wieder Feuchtigkeit an das Glas an, so wird es nochmals ausgefüllt und äußerlich sorgfältig getrocknet und dies so oft wiederholt, als das Glas nach dem Füllen mit Wasser äußerlich noch beschlägt. Dann untersucht man die Temperatur des Wassers, welche nun zu erkennen giebt, bei welchem Wärmegrade die Luft mit der Menge Wasser, die sie enthält, gesättigt sein würde; wenn man dann auf der Tabelle diesen Wärmegrad aufsucht, so findet man die Tension des Wassergases, welche durch die Höhe der Quecksilbersäule ausgedrückt ist, die sie zu tragen im Stande sein würde.

Noch genauer und leichter kann der Wassergehalt der Luft bestimmt werden, wenn man sich eine Thermometerkugel von Stahl oder Silber machen, sie äußerlich auf's feinste poliren lässt und eine Thermometerröhre von gehöriger Länge luftdicht in sie einkittet. Das Thermometer wird auf die gewöhnliche Weise mit Quecksilber, oder, bei einer Silberkugel, mit gefärbtem Alkohol gefüllt. Will man nun den Wassergehalt der Luft prüfen, so nimmt man kaltes Wasser, oder macht sich, wenn es nicht kalt genug zu haben ist, erkältende Gemenge von Salmiak mit Wasser oder Schnee. Man umgiebt dann die Thermometerkugel mit einem wasserdichten Futterale von Wachstaffet und steckt sie in das kalte Wasser; bei jeden ein oder zwei Graden, um welche das Thermometer sinkt, nimmt man es aus seinem Futterale heraus, um nachzusehen, ob die Kugel beschlägt. Endlich kommt man dabei auf einen Punkt, wo sie beim Herausnehmen sich mit einem Hauche überzieht, der aber schnell wieder vergeht. Man beobachtet nun diesen Wärmegrad und findet dabei in der Tabelle die Tension des Wassergehalts der Luft. Je größer der Unterschied zwischen

der Lufttemperatur und dem gefundenen Wärmegrade ist, desto trockener ist die Luft, und umgekehrt. Wenn z. B. die Temperatur der Luft  $+ 20^{\circ}$  ist und das Hygrometer beschlägt erst dann, wenn es bis  $+ 8^{\circ}$  abgekühlt ist, so ergibt sich daraus, dass die Luft um  $+ 12^{\circ}$  abgekühlt werden konnte, ehe sie etwas Wasser absetzte, und dass alle Verdunstung mit einer Kraft geschehen musste, welche gleich ist dem Unterschiede zwischen der Tension des Wassers bei  $+ 8^{\circ}$  und bei  $+ 20^{\circ}$ .

Daniell hat ein sehr brauchbares Hygrometer eingerichtet, das aus einem Kryophor besteht, in welchen, statt Wasser, Aether eingeschlossen wird, und in dessen einem Schenkel ein kleines Thermometer steht. Die Kugel des Thermometers ist länglich und steht zur Hälfte unter der Oberfläche des Aethers. Wird die leere Kugel des Kryophors mit Eis oder im Sommer auf die Weise abgekühlt, dass man sie mit Mousselin umbindet und diesen mit Aether befeuchtet, so entsteht eine Verdunstung des Aethers in der andern Kugel, welche dadurch abgekühlt wird, so dass sie anfängt, sich von außen mit Wasserdunst zu beschlagen. Das Thermometer zeigt dann inwendig die Temperatur der Kugel an.

Man hat noch verschiedene andere Instrumente zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit, die auf ganz anderen Grundsätzen beruhen und ein weit unvollkommneres Resultat geben. Diese nennt man eigentlich Hygroskope, weil sie den Grad der Trockenheit der Luft nur ungefähr angeben. Von dieser Art sind: Saussure's Haar- und de Luc's Fischbein-Hygrometer, ingleichen die Hygrometer von Darmsaiten und Tannentretchen. Sie gründen sich sämmtlich darauf, dass die Körper, aus welchen sie angefertigt sind, nach dem verschiedenen Feuchtigkeitszustande der Luft, mehr oder weniger Wasser aus derselben anziehen und sich dadurch ausdehnen oder zusammenziehen.

Saussure's Haar-Hygrometer zeichnet sich von anderen durch seine Brauchbarkeit und durch die Richtigkeit seiner Resultate aus. Es giebt aber nicht, wie die oben angeführte Methode, den ganzen Gehalt der Luft an Wassergas, sondern nur deren relative Trockenheit, d. h. es zeigt, wie weit die Luft vom Maximum der Feuchtigkeit für die Temperatur, bei der die Beobachtung geschieht, entfernt ist.

Gay-Lussac ist es jedoch gelungen, eine Tabelle zusammenzustellen, worin die Grade des Haar-Hygrometers in entsprechenden Tensionen des Wassergases angegeben sind; ich muss aber, um mich hier nicht zu lange bei diesem Gegenstande aufzuhalten, meine Leser deshalb auf den Artikel Hygrometer im letzten Bande verweisen.

Leslie's Thermo-Hygrometer besteht aus zwei gleichgehenden Thermometern, wovon die Kugel des einen mit Leinwand umwickelt und diese mit Wasser angefeuchtet wird. In feuchter Luft zeigen beide einerlei Temperatur; in trockener Luft hingegen steht das umwickelte desto tiefer, je trockener die Luft ist und je stärker die Kugel durch die Verdunstung abgekühlt wird. August hat diese Idee von neuem in Anwendung gebracht und hat gezeigt, dass dadurch ebenso sichere Resultate wie mit dem Daniell'schen Hygrometer erhalten werden; nur wird der Temperaturunterschied zwischen der nassen und der trockenen Kugel nur die Hälfte von dem, welchen Daniell's Hygrometer anzeigt, was nachher durch Rechnung zu berichtigen ist. Leslie hat noch ein anderes Instrument zum Messen des Wassergehalts der Luft erfunden, welches aus einer Kugel von porösem Steingut besteht, in welche eine graduirte Glasröhre eingekittet ist; die Kugel wird durch die Röhre verschlossen, damit die Höhe der Wassersäule nicht auf die Wände der Kugel drückt. Die poröse Masse der Kugel lässt nun das Wasser durchgehen, so dass sich das Aeußere der Kugel stets feucht hält. Je trockener die Luft ist, desto mehr Wasser verdunstet von der Oberfläche der Kugel, und desto schneller sinkt das Wasser in der Röhre nieder. Wäre die Luft um die Kugel in voller Ruhe, so würde die Schnelligkeit des Absinkens des Wassers in der Röhre sich verhalten, wie die Trockenheit der Luft, und das Instrument würde ein Hygrometer sein; allein da die Bewegung der Luft die Verdunstung befördert, so kann es nur dazu dienen, die Stärke der Verdunstung zu messen, und Leslie hat es daher Atmometer, Verdunstungsmesser, genannt.

Die sowohl in chemischer als physikalischer Hinsicht interessante Lehre von der Verdunstung ist ein Resultat der Untersuchungen der neuern Zeit. Leroy, welcher die Behauptung vertheidigte, dass das Wasser in der Luft ebenso



aufgelöst werde, wie ein fester Körper im Wasser, hat durch seine Versuche viel zur nähern Ausmittlung dieses Gegenstandes beigetragen. Er bediente sich zuerst eines mit Eis gemengten Wassers, das er mit einem Thermometer umrührte, um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Aussen- seite des Glases zu beschlagen anfing. De Luc, welcher Leroy's Ansichten verwarf, stellte sich vor, dass das Wasser in der Luft auf eine uns unbekante Weise in seine Bestandtheile zerlegt, und wenn der Himmel sich trübt und Regen zu fallen anfängt, wieder zusammengesetzt werde. Dalton bewies durch Versuche in der Barometer-Leere, dass die Tension des Wassergases nicht von der Anwesenheit der Luft, sondern nur von der Temperatur abhängt; er bestimmte die Tension des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (nach welchen Bestimmungen die oben mitgetheilte Biot'sche Tabelle berechnet ist) und mittelte den grössten Theil der Gesetze für die Verdunstung flüchtiger Körper aus. Da er durch Versuche gefunden hatte, dass Aetherdampf die nämliche Tension wie Wasserdampf hat, so zog er daraus den Schluss, dass alle unbeständigen Gase die nämliche relative Tension haben müssten, welches aber, wie wir gesehen haben, nicht der Fall zu sein scheint. Gay-Lussac bestätigte Dalton's Angaben und brachte die Lehre von der Verdunstung flüchtiger Körper und deren Tension bei ungleichen Temperaturen in ein zusammenhängendes System.

### Vorkommen des Wassers in der Natur.

a) *Vorkommen des tropfbarflüssigen Wassers in der Atmosphäre.* Der Wassergehalt der Luft ist unaufhörlichen Veränderungen unterworfen, die theils von der beständigen Bewegung, welche die ungleiche Vertheilung der Wärme in ihr verursacht, theils von dem geringern specifischen Gewichte der wasserhaltigern Luft, und theils von der ungleichen Temperatur der verschiedenen Stellen des Erdbodens und der Luftschichten herrühren.

Hörte die Sonne auf zu scheinen, so würde der tropfbarflüssige Theil der Erdmasse in der vollkommensten Ruhe bleiben und die Luft stets eine unveränderliche Menge von Wassergas enthalten, welche der Tension des Wassers bei der bestehenden Erdtemperatur entspräche, wenn diese nicht etwa

so absolut kalt wäre, dass die Tension 0 würde. So aber treffen die Sonnenstrahlen unsere Erde, werden von der festen Masse derselben zerlegt und lassen dabei ihre Wärme fahren; dadurch wird die unterste Schicht der Atmosphäre stark ausgedehnt und muss in die Höhe steigen, um einer kältern Luft Platz zu machen, welche überall in ihr niedersinkt und eine Art Bewegung in der Luft verursacht. Dabei erwärmen die Sonnenstrahlen die verschiedenen Theile der Erdoberfläche ungleich stark, das Land mehr, als das Wasser, welches den größten Theil der Sonnenstrahlen zurückwirft, wodurch eine zweite, stärkere Bewegung der Luft verursacht wird. Endlich wird auch der mittlere Theil der Erde stark erwärmt, während um die Pole herum eine strenge Kälte herrscht, und hieraus muss die stärkste Bewegung in der Atmosphäre entstehen. Denn über den erwärmten Erdstrichen muss die warme Luft stets emporsteigen und allmählig von der Luft aus den kälteren Gegenden wieder ersetzt werden; die höhere, wärmere und leichtere Luftsäule, welche emporstieg, muss sich aber seitwärts wieder herabziehen und den Gegenden zuströmen, wo die kältere Luft herkam, und so im Großen ein ähnlicher Kreislauf in der Luft entstehen, wie ich oben beschrieben habe, wo von der Art der Erwärmung flüssiger Körper und von der Fortpflanzung der Wärme in denselben die Rede war. In diesem großen Kreislaufe müssen, durch die ungleiche Erwärmung einzelner Stellen u. s. w., noch Tausende von kleineren Kreisläufen sich bilden, und die Atmosphäre muss auf diese Weise in einer unaufhörlichen Unruhe erhalten werden\*).

Alle diese Veränderungen sind indessen sehr oft so unbedeutend, dass sie von uns nicht wahrgenommen werden und weder Sturm, noch Wind erzeugen. Diese letzteren entspringen zwar ebenfalls aus jenen allgemeinen und langsameren Veränderungen in den Bewegungen der Atmosphäre,

---

\*) Beispiele davon sieht man, wenn grössere oder kleinere Erdstrecken mit Wolken bedeckt sind und die Luft unter diesen abgekühlt wird. Wenn an einem klaren und warmen Sommertage eine kleine Wolke vor der Sonne vorbeizieht und diese bedeckt, so bemerkt man dabei immer einen, mehr oder weniger starken Luftzug, welcher nach dem Schatten hinströmt, weil sich die Luft hier abkühlt und zusammenzieht.

stehen aber auch noch mit den Bewegungen des Barometers im Zusammenhange, deren Hauptursachen uns bis jetzt noch verborgen sind. Sie heben übrigens den Gang der, durch die ungleiche Erwärmung der Erdkugel entstehenden Bewegungen der Atmosphäre nicht auf, obgleich sie dieselben stellenweise verändern.

Die Luft bleibt folglich über der Oberfläche des Erdbodens und der Seen niemals so lange stehen, dass sie sich dem höchsten Grade der Feuchtigkeit nähern könnte. Vielmehr wird diese, durch Verdunstungen bis zu einem gewissen Grade feuchte Luft, durch die mehr oder minder starken Bewegungen der Atmosphäre, in Regionen des Luftkreises oder nach Gegenden der Erde geführt, wo sie abgekühlt wird und den, dieser Abkühlung entsprechenden Theil ihres Wassers absetzt, welcher dann Wolken, Regen, Nebel u. dergl. m. bildet. Strömt nun diese, durch Erkältung von ihrer vorigen Feuchtigkeit befreiete Luft wiederum nach wärmeren Ländern oder den unteren Regionen der Atmosphäre wieder zu, so ist sie, im Verhältniss der Temperatur der letzteren, im hohen Grade trocken und kann sich von neuem wieder mit Wassergas mengen. Wegen dieser unaufhörlichen Veränderungen kann der Gehalt der Luft an Wassergas niemals so gleichförmig sein, wie ihr Gehalt an beständigen gasförmigen Gemengtheilen ist, und durch diesen Umstand werden Quellen, Flüsse, Seen und zugleich die ganze lebende Natur erhalten.

*Wolken und Regen.* Um die Bildung der Wolken und die Entstehung des Regens richtig zu begreifen, muss man sich vorstellen, dass beides über einem großen, gleichförmig erwärmten Landstriche und bei einer vollkommenen Ruhe in den oberen und unteren Regionen der Atmosphäre vor sich gehe. — Das Wasser der Seen, Flüsse und des feuchten Erdreichs verdunstet mit der, seiner Temperatur angemessenen Tension; die Luft aber, welche das hierbei entstehende Wassergas aufnimmt, wird theils durch dessen Beimengung, theils durch die Erwärmung vom Sonnenlichte leichter, und muss hierdurch aufsteigen und einer weniger feuchten Luft Platz machen. Sie zieht sich auf diese Weise nach und nach bis zu Luftschichten empor, wo sie so sehr abgekühlt wird, dass das Wasser, welches sie mit sich führt, seine Gasgestalt nicht mehr behal-

ten kann und in Gestalt eines Dampfes niedergeschlagen wird. Je wärmer die Luft und je weniger sie mit Wasser gesättigt ist, in desto größerer Höhe geht dieser Niederschlag vor sich, welcher nur dadurch sichtbar wird und Wolken bildet, dass die Masse der Dämpfe theils von der Sonne erleuchtet wird, theils diese verdeckt. Je dichter die Dämpfe sich zusammenhäufen, desto weniger durchsichtig werden sie, und desto dunkler erscheinen sie uns.

Die Wolken wachsen nach und nach und erhalten sich, weil die kleinen Bläschen mit der Luft ziemlich gleiches specifisches Gewicht haben, einige Zeit in den höheren Regionen der Luft schwebend; es ist aber noch den Physikern ein Räthsel, wie es kommt, dass sie sich ganze Tage lang in der Luft schwebend erhalten können. Diese Erscheinung steht in keinem Zusammenhange mit der Erwärmung der untern Schicht der Atmosphäre oder der auswendigen Seite der Wolken selbst, wie einige Naturforscher annehmen wollten, denn sie verändern ihre Lage auch in der Nacht nicht. Haben sie endlich einen gewissen Grad von Dichtigkeit erlangt, so fangen sie allmählig an, sich zu senken, und wenn die Dämpfe nun wieder in eine niedrigere, wärmere Luftschicht kommen, werden sie nach und nach wieder aufgelöst, bis die Luft ihr Maximum von Feuchtigkeit erreicht hat. Man sieht dabei deutlich, wie ganze Wolken sich senken, ohne dass noch ein Tropfen Regen gefallen ist. Die Luft zwischen der untern Fläche der Wolken und der Erde wird dadurch ihrem höchsten Grade von Feuchtigkeit nahe gebracht, dass die Wolken die Sonne verdecken, diese Luft dadurch abgekühlt und die Tension des Wassers vermindert wird. Hat die Luft endlich dieses Maximum erreicht, so fängt es an zu regnen. Beobachtet man das Hygrometer, so sieht man, wie die Feuchtigkeit der Luft sich nach und nach vermehrt, bis sie auf's Aeußerste gebracht ist, wo dann einige Augenblicke vorher oder nachher die ersten Regentropfen fallen.

Die Regentropfen werden durch die kleinen Luftbläschen gebildet, die, wenn sie bei ihrem Falle von der feuchten Luft nicht mehr aufgelöst werden, in immer größerer Berührung mit einander kommen und kleine Wasserkugeln bilden. Indem diese Tropfenbildung einmal angefangen hat, so setzt sie sich über die ganze Wolke fort; es ist uns aber ganz unbe-

kannt, wodurch sie bedingt wird. Die Tropfen nehmen beim Niederfallen an Größe zu, theils durch die Vereinigung mit anderen Bläschen und Tropfen, theils dadurch, dass sie gewöhnlich aus einer kältern in eine wärmere Luftregion fallen, und so wie jeder andere kalte Körper in warmer und feuchter Luft, während des Fallens, Wasser an ihrer Oberfläche niederschlagen. Deshalb sind im Sommer die Tropfen beim Anfange eines Regens größer und werden nachher allmählig kleiner. Im Winter hingegen und in den kälteren Jahreszeiten, wo der Unterschied zwischen der Temperatur der oberen und unteren Luftschichten geringer ist, oder wenn, wie zuweilen geschieht, die in der Höhe niedergeschlagenen Wasserdünste zum Theil die Temperatur des Landstrichs, aus welchem sie hergeführt worden sind, noch heilbehalten und daher wärmer als die untere Luft sind, ist jener Unterschied weniger merklich. Bei Stürmen, Gewitter und Regenwetter kommen ebenfalls vielfältige Veränderungen vor. — Ganz allmählig schlägt sich auf diese Weise die Wolke gänzlich nieder, der Himmel heitert sich auf, die Sonne kommt wieder zum Vorschein und die vom Regen abgekühlte Luft wird wieder erwärmt. Das Hygrometer zeigt nun ein schnelles Zunehmen der Trockenheit, weil das Wasser, womit die Luft während des Regens gesättigt war, durch die kalten Regentropfen gefällt wurde, und je kälter der Regen war, desto trockener wird die Luft nachher, aus leicht begreiflichem Grunde.

Dies sind die Grundregeln für den Regen überhaupt, und fast ganz so beschaffen ist der Regen, welcher nach einem aufgestiegenen Morgenthau fällt. Allein höchst selten trägt sich dieses Phänomen bei vollkommener Windstille und so einfach zu, als ich es beschrieben habe. Die beständigen Bewegungen der Atmosphäre und die Elektricitäten bringen Veränderungen darin hervor, die zwar zum Theil leicht begreiflich sind, zum Theil aber bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse unerklärlich bleiben.

Selten fällt der Regen gerade auf der Stelle nieder, von welcher vorher das Wasser durch Verdunstung aufstieg, sondern meistens wird dieses von der Luft eine kürzere oder längere Strecke weit fortgeführt, ehe es abgekühlt, verdichtet und niedergeschlagen wird. Das meiste verdunstet von der Oberfläche der Meere und Seen, auch fällt eine Menge davon wie

der dahin zurück; indessen wird auch ein großer Theil davon auf das Land geführt.

In Folge der Neigung der Erde auf ihrer Bahn, hat jeder Landstrich zwei Hauptjahreszeiten, eine entschieden wärmere, den Sommer, und eine andere kältere, den Winter; zwischen beiden bilden der Herbst und Frühling bloße Uebergänge. Während der wärmeren Jahreszeiten verdunsten die Seen und die Feuchtigkeiten des Erdbodens, und das verdunstete Wasser folgt der warmen aufsteigenden Luft, zufolge des oben erwähnten allgemeinen großen Kreislaufes, nach den kälteren Ländern, deren kältere und trockenere Luft die entwichene wärmere und feuchtere Luft wieder ersetzt. Jene wärmere, mit Wassergas gemengte Luft wird allmählig auf diesen Stellen abgekühlt und bildet Wolken und Regen, und zwar so, dass, wenn sie in einer Temperatur einen gewissen Vorrath davon abgesetzt hat, sie dann in einem kältern Klima noch mehr absetzen kann. Daher sind die Sommermonate im Allgemeinen mehr trocken und der Herbst, Frühling und Winter feucht und reicher an Regen und Schnee. Auch gilt dieses für den ganzen Erdball, selbst für den Aequator, wo der Winter bloß einige Grade kühler als der Sommer ist, wo aber diese geringe Abkühlung dennoch hinreicht, das Wasser zu verdichten, welches von den wärmeren Erdstrichen verdunstet. Daher rührt es auch, dass das Wasser in unseren Seen und Flüssen im Sommer sich vermindert, in den drei folgenden Jahreszeiten aber nach und nach wieder vermehrt.

Inzwischen regnet es im Sommer ebenfalls, und das kommt daher, dass theils die warme Luft an der Erdoberfläche oft mehr Wasser aufnimmt, als sie bei ihrem Aufsteigen in höhere Luftschichten in Gasgestalt an sich behalten kann, welches sich dann verdichtet und wieder niederfällt, theils daher, dass die unregelmäßigen Winde außerhalb der Wendekreise die Sommerluft oft unmittelbar aus einem wärmeren nach einem kältern Lande treiben, wo ihr Wassergehalt verdichtet wird und Regen bildet. Der Sommer hat im Allgemeinen meist klare Tage; der Winter hingegen hat selten klare, sondern meist neblige Tage.

Der Regen ist von verschiedenen Graden der Heftigkeit und erhält hiernach besondere Namen, wie Staubregen, Platzregen u. s. w. Die Verschiedenheit des Regens rührt von der ungleichen Höhe der Wolken über der Erdoberfläche her,

wenn sie nicht durch die Elektrizität entsteht. Bei einem Staubregen streichen die Wolken oft ganz auf der Erde hin, bei einem stärkern Regen gehen sie weit höher. Je höher die Wolken ziehen, desto gröfser werden die Tropfen beim Fallen und desto schneller stürzen sie herab. Daher ist ein Platzregen in wärmeren Ländern gewöhnlicher, als im Norden, weil in jenen die wärmeren Schichten der Atmosphäre tiefer sind und das Wassergas daher genöthigt wird, vor seiner Verdichtung zu Wolken, in eine gröfsere Höhe aufzusteigen. Daher werden die Regentropfen zwischen den Wendekreisen bisweilen so groß, dass sie  $\frac{1}{3}$  Zoll im Durchmesser haben, und unter dem Aequator hat man sie sogar zuweilen von einem ganzen Zoll im Durchmesser beobachtet.

Gewitterregen nennen wir einen solchen Regen, welcher von den Erscheinungen der Elektrizität begleitet ist. Die Gewitterwolken kommen oft sehr schnell heran, ziehen gegen den herrschenden Wind und haben oft heftige Sturmwinde zu Vorläufern, welche ganz schmale Erdstreifen einnehmen. Ihre Entstehung, ihr Zusammenhang mit der Elektrizität, ob diese Ursache oder Folge der oft sehr geschwinden Bildung der Gewitterwolken sei, ist uns gänzlich unbekannt. Manche haben die ungereimte Vermuthung aufgestellt, der Knall des Donners werde in den höheren Luftschichten durch die Entzündung eines Gemenges von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft, mittelst des elektrischen Funkens, hervorgebracht, und der herabfallende Regen werde dadurch erzeugt. Allein es lassen sich die augenscheinlichsten Beweise gegen diese Behauptung aufstellen, die sich blofs auf die Aehnlichkeit des Schalles und auf den Umstand gründet, dass die Gewitterwolken Regen geben.

Ein Regen wird gewöhnlich durch das Fallen des Barometers angekündigt. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass die Luft in dem Mafse, als ihre Feuchtigkeit zunimmt, leichter, folglich die Atmosphäre höher, als bei trockener Luft, wird, wodurch der obere Theil der feuchten Luftsäule sich seitwärts niedersenkt und folglich keiner so hohen Quecksilbersäule, als vorher, das Gegengewicht halten kann. Man hat auch, wiewohl vielleicht weniger richtig, den Regen für eine Folge von der Verdünnung der Luft erklärt, welche das Fallen des Barometers zu erkennen giebt; ungefähr auf dieselbe Weise,

wie die Luft in einer feuchten Glocke über der Luftpumpe trübe wird und sich mit Wasserdämpfen füllt, wenn man sie durch einige Pumpenzüge verdünnt, weil die in der Glocke sich ausdehnende Luft Wärme von dem Wassergase einsaugt, dessen Tension vermindert und dasselbe daher theilweise niederschlagen muss. Dieses nimmt indessen seine vorige Gasgestalt und Durchsichtigkeit in wenigen Augenblicken wieder an, sobald man wieder Luft zulässt.

*Schnee.* Wenn sich Wolken bei einer Temperatur unter  $0^{\circ}$  bilden, so verwandeln sich die Wasserdünste in unendlich kleine und nadelförmige Krystalle, von welchen sich immer mehrere unter Winkeln von  $60^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  zusammensetzen, wie die Nadeln des gefrierenden Wassers, und dadurch sehr verschiedenartige Krystallgestalten vom schönsten Ansehn bilden, welche einander bei einem und demselben Schneewetter immer gleich sind. Sie wachsen im Fallen, wie die Regentropfen, und häufen sich oft zu großen Flocken zusammen. Ueberhaupt gilt vom Schnee alles das, was ich vom Regen gesagt habe, und der Unterschied liegt bloß in der Temperatur.

An einem windstillen und sehr kalten Tage fällt kein Schnee, weil kein Wassergas gefällt werden kann, sondern wenn es da schneien soll, muss uns eine weniger kalte und feuchtere Luft zugeführt werden. Diese wird dann abgekühlt, setzt ihr Wasser ab und bildet Schnee. Daher pflegt auch die Luft kurz vor dem Schneien milder zu werden, als vorher. Gewöhnlich schreibt man diese Erscheinung der Krystallisation des Wassers zu, wobei die Wärme des Gases frei würde; allein in diesem Falle würde die Wärme von neuem die Tension des Wassers vermehren, und es könnte daher in jedem Falle nicht mehr Schnee gebildet werden, als die Abkühlung gestattete. — Wenn wir bei Nordwind zuweilen Schnee mit starker Kälte und Sturm bekommen, so ist dieser Schnee gewöhnlich in der aus wärmeren Ländern kommenden Luft gebildet, welche die höheren Regionen der Atmosphäre in entgegengesetzter Richtung durchstreicht.

Wenn Nordwind ohne Schnee weht, so ist die Luft gewöhnlich klar, und Schnee und Eis verdunsten. Diese Luft ist nämlich in nördlichen Ländern stärker abgekühlt worden und hat dort ihr Wasser abgesetzt. Wenn sie nun auf ihrem Wege



nach Süden allmählig weniger kalt wird, so nimmt ihr Vermögen zu, mehr und mehr Wassergas an sich zu behalten, und dieses verdunstet, nach Verhältniss der Lufttemperatur, von dem Schnee und Eise, über welches die Luft hinstreicht.

*Hagel* wird ebenfalls durch Kälte erzeugt, aber unter ganz anderen Umständen. Er entsteht nur im Sommer oder in wärmeren Ländern, und zwar, einer allgemeinen Beobachtung zufolge, nur, wenn die Sonne sich über dem Horizont befindet und die Luft nicht so kalt ist, dass die Wasserdämpfe selbst erstarren können, jedoch in den höheren Regionen der Atmosphäre schnell eine so starke Kälte entsteht, dass die schon gebildeten Regentropfen zu Eis gefrieren. Der Hagel besteht daher aus runden Körnern und nicht aus regelmässigen Kristallen, wie der Schnee. Gewöhnlich sind diese Hagelkörner so kalt, dass das Wasser, welches sich im Herabfallen an sie ansetzt, sogleich zu Eiskrusten gefriert, in welchen das ursprüngliche Hagelkorn als ein weisser und durchsichtiger Kern eingeschlossen ist. In wärmeren Ländern, wo die Wolken oft sehr hoch gehen und die Luft mehr Feuchtigkeit enthält, wird der Hagel oft weit gröfser, als bei uns, und bisweilen fallen Stücke von mehreren Pfunden Schwere. Diese bilden sich jedoch nicht auf einmal in der Luft, sondern vergrößern sich erst im Herabfallen, theils durch das Wasser, das sich wegen ihrer Kälte auf ihnen niederschlägt, theils durch das Zusammenfrieren mehrerer Körner, welche sich mit jedem Augenblicke vermehren müssen, weil die Schnelligkeit der gröfseren Hagelkörner in gröfserm Verhältnisse, als bei den kleineren, zunimmt, diese daher von den gröfseren im Fallen ereilt werden und sich an sie festsetzen.

Die Ursache einer so schnell entstehenden Kälte in der Sommeratmosphäre ist uns unbekannt. Jedes Hagelwetter ist, wo nicht stets von Gewitter, doch wenigstens immer von sehr deutlichen Merkmalen von Elektrizität begleitet; in welchem Zusammenhange aber die Elektrizität mit jener schnellen Erzeugung von Kälte stehe, können wir noch nicht erklären.

*Die Nebel* rühren von denselben Ursachen, wie die Wolken, her und sind eigentlich nichts anderes, als Wolken, die sich nahe an der Erdoberfläche bilden. Sie entstehen, wenn die Luftwärme schnell um mehrere Grade gegen die Temperatur des Erdbodens abgekühlt wird, wobei das Wasser mit

der, der Wärme der Erde angemessenen Tension von der Oberfläche der Erde und der Gewässer zu verdunsten fortfährt, das neugebildete Wassergas aber sogleich in der Luft wieder abgekühlt und niedergeschlagen wird, nachher aber, wegen der Bewegung der wärmern Luft am Erdboden, allmählig höher und höher steigt. Der Nebel beginnt auf diese Weise, einige Stunden nach Sonnenuntergang oder eine Stunde vor ihrem Aufgange, über Wasser und sumpfigen Wiesen und dauert fort, bis er entweder durch seine eigene Schwere als eine Art von Staubregen niederfällt, oder bis er nach Aufgang der Sonne durch die erwärmte Luft aufgelöst wird. Oft sieht man dabei, wie er vom Erdboden zu verschwinden anfängt und dann auch nach oben zu allmählig abnimmt, in dem Maße, wie die Luftschichten immer höher und höher hinauf erwärmt werden. Da die Oberfläche des Wassers stärker abdunstet, als das trockene Land, so ist der Nebel über Seen, und dann zunächst an den Seeküsten am häufigsten und dichtesten, weniger allgemein aber auf dem Lande. Er kann sich eben so gut im Winter, als im Sommer bilden, und man sieht an kalten Wintertagen oft Quellen und nicht zugefrorene Ströme rauchen. Wenn der Nebel bei starker Kälte fällt, so setzt er sich in wollähnlichen Krystallen an Bäume und Häuser an und bildet den Reif.

*Thau.* Der Unterschied zwischen der Temperatur des Tages und der Nacht verändert den Wassergehalt der Luft; aber statt dass das Wassergas sich in Gestalt eines Dampfes in der Luft niederschlagen sollte, setzt es sich auf dem Erdboden ab und die Luft behält ihre Durchsichtigkeit. Es ist schwierig, alle beim Niederfallen des Thaus wirkenden Kräfte zu bestimmen; seine Grundursache aber ist die Abkühlung, und dass er sich nicht in der Luft, sondern auf dem Erdboden niederschlägt, kommt von der Anziehung der festen Körper zum Wasser und von dem Umstande her, dass der Niederschlag in der, dem Erdboden am nächsten gelegenen Luftschicht, als der wärmsten und wasserreichsten, seinen Anfang nimmt. Das Wassergas der oberen Luftschichten breitet sich dann allmählig nach der untern, als nach einer von Wassergas freiern Luft, aus, und daher kommt es, dass der Niederschlag nach unten seinen Fortgang hat. Die Anziehung der festen Körper zum Wasser wird übrigens dadurch bewiesen, dass sich der

Thau nicht auf alle Körper gleichförmig anlegt. Nichtleiter der Wärme werden am meisten davon befeuchtet, Leiter hingegen weniger, und Metalle werden sehr selten davon feucht, wenn es nicht ungewöhnlich stark gethaut hat. v. Bonsdorff hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass, wenn zwei mit einander in Berührung befindliche Metalle der Thaubildung ausgesetzt werden, der Thau sich auf das durch den Contact negativ - elektrische setzt, während sich das positive trocken erhält. Legt man zwei blanke Scheiben von Zink und Kupfer so zusammen, dass sie sich mit einer Kante berühren, so fällt der Thau nur auf das Kupfer. Legt man zwei Scheiben von Kupfer und Silber auf dieselbe Weise zusammen, so fällt der Thau nicht auf das Kupfer, welches in diesem Falle positiv elektrisch wird, sondern auf das Silber, ein Beweis, dass es nicht das Metall ist, sondern dessen elektrischer Zustand, welcher das Absetzen des Thaes darauf bestimmt.

Man hat sich die Erklärung dieses Phänomens durch die Beobachtung erschwert, dass der Erdboden beim Fallen des Thaes immer um einen oder einige Grade wärmer als die Luft sei; dies verhält sich auch für eine Tiefe des Erdbodens von einem oder ein paar Zollen wirklich so, allein die oberste Rinde des Bodens und die darauf stehenden Gewächse erkalten durch Ausstrahlen der Wärme, und folglich mit weit grösserer Schnelligkeit, als die Luft. Wells hat durch eine Reihe sehr interessanter Versuche bewiesen, dass das Niederschlagen des Thaes durchaus eine Wirkung der, durch Ausstrahlung von Wärme entstehenden Abkühlung sei. Er legte z. B. des Abends eine abgewogene Menge Wolle unter freiem Himmel, und neben diese eine andere gleich grosse und zu einer gleich grossen Oberfläche ausgebreitete Menge, stellte aber über die letztere einen Tisch. Die unbedeckte Wolle hatte weit mehr an Gewicht gewonnen, als die unter dem Tische liegende, weil zwischen der letztern und dem Tische eine gegenseitige Ausstrahlung von Wärmestrahlen stattgefunden hatte, wodurch diese Wolle weniger schnell abgekühlt worden war, als die offen unter freiem Himmel liegende, deren Wärmestrahlen, ohne ersetzt zu werden, geradezu fortgegangen waren. Daher fällt der Thau sehr oft an klaren Abenden in grösster Menge, seltener aber und nur in geringer Menge bei wolkigem Himmel, weil in diesem Falle die Wärmestrahlen des Erdbodens durch die Wärme-

strahlen der über ihm befindlichen Wolkenschichten ersetzt werden. Metalle und wärmeleitende Körper bedecken sich nicht mit Thau, so lange sie von der Luft oder ihrer Unterlage die Wärme ersetzen, welche sie durch ihre Radiation verlieren.

Wenn die Luft am Tage so wenig Wasser enthält, dass es durch seine Tension bei der Temperatur der Nachtluft sich in derselben erhalten kann, so fällt kein Thau. Man kann sich davon überzeugen, wenn man die Tension des Wassers einige Stunden vor und eine Stunde nach Sonnenuntergang misst. Findet sich's z. B., dass der Wassergehalt der Tagluft der Tension von  $+ 16^{\circ}$  entspricht, und die Temperatur verändert sich nach Untergang der Sonne auf  $15^{\circ}$ ,  $12^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$  u. s. w., so muss Thau fallen und so lange sich absetzen, bis die Luft zum niedrigsten Wärmegrade, den sie annehmen kann, abgekühlt ist, d. h. bis zum Wiederaufgehen der Sonne. Hierbei zeigt das Hygroskop nahe am Erdboden das Maximum der Luftfeuchtigkeit an, fängt aber wieder an auf Trockenheit zu gehen, so wie der Thau in den Morgenstunden verschwindet und die Tension des Wassers durch die Wärme des Tages vermehrt wird. Man behauptet, dass ein großer Theil des Thaues von den Ausdünstungen der Gewächse herrühre, welche von der Luft nun nicht aufgenommen werden könnten. Dies ist aber wenig glaublich, denn diese Ausdünstungen müssten dann in flüssiger Gestalt abgesondert werden, und der Thau würde sich in solchen Fällen, wo die Luft ihr Maximum von Feuchtigkeit aufgenommen hat, auch um Mittag einstellen. Man hat Thau auf Pflanzen unter Glaslocken gefunden, die man über Nacht im Freien gelassen hatte. Dieser Thau entsteht auf dieselbe Weise, wie in freier Luft, und kann eben so stark fallen, weil die wärmere Luft unter der Glasglocke mehr Feuchtigkeit enthält. Dass er nicht von den Ausdünstungen der Pflanzen herrühre, sieht man deutlich daraus, dass die Luft unter der Glocke allemal ihr Maximum von Feuchtigkeit erreicht haben muss, weil sie wenig gewechselt werden kann, und die Aussonderungen der Pflanzen sie in diesem Falle mit einem beständigen Thaue überziehen würden. — Bei uns bemerken wir den Thau nur zu Lande; unter den Wendekreisen fällt er sowohl auf dem Lande, als auf der See.

Eine Art von Thau entsteht im Winter, wenn beim Wechsel der Winde ein wärmerer auf einen kältern folgt. Der wärmere Wind enthält Wasser, welches sich an Mauern, Häusern, Bäumen u. s. w. niederschlägt, welche die Kälte der vorigen Tage noch an sich behalten haben. Sie erhalten sich dadurch immer feucht, bis sie die Temperatur der Luft angenommen haben, oder bis ein trockener Wind eintritt. In der Kälte erstarrt dieser Thau zu Reif. Wenn es nach einem kalten Winter im Frühjahr schnell warm wird, sieht man Mauern, steinerne Häuser und Kirchen sich auswendig mit Reif überziehen. Dies kommt daher, dass die Mauern langsamer, als die Luft, erwärmt werden und noch so viel Kälte zurückhalten, dass das Wasser sich auf ihnen niederschlagen und zu Eis gefrieren kann. Dann sagt man im gemeinen Leben: die Kälte schlägt in die Gebäude.

*Regenwasser. Schneewasser.* Dasselbe ist zuweilen völlig rein, muss aber in weiten Gefäßen und auf freiem Felde und zwar erst dann aufgefangen werden, wenn es schon eine Zeit lang fortgeregnet hat. Das Regenwasser führt alle die in der Luft vorhandenen Stoffe mit herab, welche vom Wasser gelöst werden können, z. B. Kohlensäuregas, kohlen-saures Ammoniak, Kochsalz, Salpetersäure und Salze derselben, welche man zuweilen im Regenwasser gefunden zu haben behauptet, organische Stoffe u. s. w. Von allen diesen Körpern enthält es jedoch nur äußerst geringe Quantitäten, die sehr oft so klein sind, dass sie darin nicht entdeckt werden können. Dass Salze darin vorkommen, z. B. Kochsalz, die weder bei gewöhnlicher Lufttemperatur flüchtig sind, noch als Staub durch Sturmwinde von der Erde darin suspendirt sein können, hat gewöhnlich seinen Grund darin, dass, wenn bei starken Stürmen die Wellen des Meeres und der Seen in ihren Spitzen schäumen und zerstäuben, eine Menge von feinen Tropfen umher gespritzt wird, die der Wind wegführt und die in diesem austrocknen, wobei sie die von dem Wasser aufgelösten festen Stoffe so äußerst fein vertheilt zurücklassen, dass sie von der Luft getragen werden und ihr folgen, bis sie bei einem entstandenen Regen von den Wassertropfen wieder aufgelöst und auf die Erde herab geführt werden. Daher kommt zum Theil das Kochsalz in die Pflanzen und aus diesen in die Flüssigkeiten der grasfressenden Thiere, von welchen beiden es ein geringer

aber nothwendiger Bestandtheil ist. Das kohlen-saure Ammoniak in der Luft, von Liebig zuerst darin nachgewiesen, bildet sich bei der Fäulniss stickstoffhaltiger Materien. Salpetersäure hingegen wird in sehr geringer Menge bei Verbrennungen gebildet, und muss sich sonach immer in der Atmosphäre vorfinden. Nach Liebig's Untersuchungen soll sie aber nur in dem Gewitterregen und nie in dem gewöhnlichen Regen befindlich sein. Frisch aufgethautes Schneewasser hat einen eigenen Geschmack, und man glaubte früher, dass es eine grössere Menge Sauerstoff enthalte; es führt aber nicht mehr Luft mit sich, als es während des Aufthauens aus der Atmosphäre hat an sich ziehen können. Man hat behauptet, die in den Poren des Schnee's condensirte Luft enthalte weniger Sauerstoffgas, als die Luft im Allgemeinen. Aber dies ist ein Beobachtungsfehler, welcher davon herrührt, dass, wenn man ein Gefäß völlig mit Schnee anfüllt, dann verschleift und den Schnee darin schmelzen lässt, das Wasser beim Schmelzen atmosphärische Luft aufnimmt, aber das Sauerstoffgas derselben in einem grössern Verhältniss, als das Stickgas, so dass die von dem Wasser aufgelöste Luft im Verhältniss zum Stickstoff mehr Sauerstoff enthält, als die Atmosphäre. Daher kommt es, dass die in der Flasche über dem Wasser eingeschlossene Luft eine um so viel geringere Menge von Sauerstoffgas enthält.

Die meisten Unreinigkeiten, welche das Wasser mit sich führt, sind mechanisch beigemischt und bestehen aus zusammengeschlämmtem Staube, der in der Luft umher fliegt und vom Regen oder Schnee mit herabgespült wird. Daher setzt Regenwasser ein grauliches Pulver ab und im geschmolzenen Schnee findet man den abgesetzten Staub ebenfalls, selbst wenn der Schnee von der Mitte grosser gefrorener Seen hergeholt wird. Daher hört man auch zuweilen von Schwefelregen, Blutregen u. dgl., das heisst, von Regen, welche gelben, rothen oder verschiedentlich gefärbten Samenstaub von Pflanzen mit sich führen, welche gerade in der Blüthe stehen. Wenn z. B. zur Blüthezeit des Wachholders und der Kiefer schnell ein Regen kommt, so findet man in waldigen Gegenden ein gelbes Pulver auf dem Wasser, welches völlig den Schwefelblumen gleicht, bei näherer Untersuchung aber sich als Samenstaub von diesen Nadelhölzern erweist, der in der Luft angehäuft war und vom

Regen herabgespült wurde. Der Regen führt zuweilen Staub von unorganischen oder auch organischen Stoffen, und dann und wann auch Theile von größeren Dimensionen mit herab. Man hat Beispiele von Froschquappen und kleinen Fischen, welche mit einem Platzregen herabgekommen sind. Diese wurden mit dem Wasser, worin sie lebten, durch heftige Wirbelwinde emporgehoben und fielen damit wieder herab, sobald die heftige Bewegung des Windes bis zu einem gewissen Grade nachgelassen hatte, was selten so lange dauert, dass sie nicht noch lebend wieder herabkommen könnten. Das Phänomen ist jedoch selten. Aus derselben Ursache fällt mit dem Regen unorganischer Staub nieder, den Wirbelwinde emporgehoben oder entfernte Vulkane ausgeworfen hatten.

Im Allgemeinen ist indessen das Schnee- und Regenwasser so rein, dass es zu den meisten chemischen Arbeiten gebraucht werden kann, auch mit dem destillirten Wasser einerlei spezifisches Gewicht hat.

b) *Vorkommen des tropfbarflüssigen Wassers auf dem Erdboden. Quellen.* Der größte Theil des atmosphärischen Wassers schlägt sich auf Höhen und Bergen nieder, theils weil die wärmere Luft der Thäler, der sumpfigen Ebenen und der Seen sich beim Aufsteigen an den Bergen abkühlt und daselbst ihr Wasser in Gestalt eines schwachen, aber fortwährenden Thaues absetzt, theils weil die Temperatur, wobei sich das Wassergas der Luft zu condensiren anfängt, nämlich der sogenannte Thaupunkt, sich nicht hoch in die Atmosphäre erstreckt, und die bis zu dieser Gegend reichenden Berge beständig das Wassergas condensiren und sich damit befeuchten; theils endlich weil die Wolken sich um hohe Punkte mehr zusammenziehen und da Regen absetzen, während das untenliegende flache Land gutes Wetter hat. Das auf Bergen gesammelte Wasser rinnt theils an ihrer Oberfläche herab und bildet Bäche, theils senkt es sich in die kleinen Klüfte derselben und zieht sich hier in die Tiefe. Am deutlichsten sieht man diesen ersten Ursprung der Quellen in den Bergwerken. Die Berge sind im Innern nach allen Richtungen zerklüftet, und in geringer Tiefe unter Tage träufelt das Wasser aus diesen kleinen Klüften an allen Punkten hervor; allenthalben hört man das Fallen der Tropfen, und dies vermehrt sich, je tiefer man kommt, so dass man in allen Gruben Pumpwerke zu erhalten

genöthigt ist, um diese sogenannten Tagewasser herauszupumpen. Da diesem hineindringenden Wasser immer anderes nachfolgt, dessen Schwere es mitzutragen hat, so sucht es sich allenthalben durch die Klüfte Wege nach unten, bis es endlich auf eine Stelle kommt, wo es verhindert wird, tiefer niederzusenken, und wahrscheinlich sind die Klüfte der Berge so weit mit Wasser gefüllt, als dieses einzudringen vermag. Die Schwere der in den Klüften auf das untere Wasser drückenden Wassersäule presst dieses nach den Thälern und niederen Gegenden hin, durch Lager von Sand und Erde, wobei sich das Wasser eine oder mehrere Rinnen aushöhlt, aus welchen es auf gewissen Stellen hervorbricht und Quellen bildet. Nach der verschiedenen Gestaltung und Fortsetzung der Berge unter der Erdoberfläche können diese Quellen dem Berge, in welchem sie entspringen, entweder nahe liegen oder entfernter von ihm hervorbrechen.

Man hat diese Ansicht von der Entstehung der Quellen deswegen verwerfen wollen, weil der eigentliche Erdboden selten etwas Wasser durch sich hindurchlässt. Man grub z. B. ein großes Fass in den Erdboden ein, von dessen Boden aus man ein dünnes Röhrchen in einen tiefen Keller niederleitete, und fand niemals, selbst nicht nach dem stärksten Regen, dass etwas Wasser durch dieses Röhrchen durchgegangen wäre. Dagegen ist aber zu erinnern, dass es hauptsächlich die Berge sind, welche den Quellen den Ursprung geben, und dass der Erdboden, ob er gleich unter seiner Rinde überall feucht ist, dennoch sein Wasser stets zurückbehält, ungefähr so, wie ein Schwamm. In gegrabenen Brunnen hingegen sammelt sich das Wasser allmählig aus den benachbarten Erdschichten; sie füllen sich langsam, und der Wasserspiegel bleibt tief unter der Oberfläche des Bodens, je nachdem die Erdschichten mehr oder weniger reich an Wasser sind.

Die Quellwasser haben unter einerlei Klima auch fast immer einerlei Temperatur. In Schweden beträgt ihre Wärme im Sommer + 7° und in strengen, schneearmen Wintern etwas darunter. Die Ursache dieser unveränderlichen Temperatur ist, dass die Erdrinde, wenn sie einmal bis zu einem, der wärmenden Kraft der Sonnenstrahlen in jedem Breitengrade entsprechenden Wärmegrade erwärmt ist, im Sommer zu keiner bedeutenden Tiefe weiter erwärmt, auch im Winter weiter nicht ab-



gekühlt werden kann, sondern bis zu einem gewissen Abstände von der äußern Rinde eine Art von Mitteltemperatur behält, die nachher, nach dem Innern der Erde zu, sehr allmähig verändert wird. Diese Mitteltemperatur beträgt für Stockholm  $+ 7^{\circ}$ , für Paris  $+ 12^{\circ},4$ , oder etwas weniger, und in wärmeren Ländern noch mehr. Die hervorbrechenden Quellwasser behalten diese Temperatur mit unbedeutenden Veränderungen bei, je nachdem sie eine längere oder kürzere Strecke durch die oberste, von der Wärme der Atmosphäre unmittelbar mehr abhängige Erdrinde laufen.

*Heiße Quellen* erhalten ihre Wärme zuweilen von Vulkanen, oder, wenn sie nicht in der Nähe solcher liegen, wahrscheinlich von uralten vulcanischen Massen, die noch nicht erkaltet und deren oberste Lagen durch spätere Erdrevolutionen, mit Zurücklassung von Basalt-, Bimstein- und Lava-Massen, zerstört worden sind. Es giebt zweierlei Arten warmer Quellen. Die eine, welche eine vulcanische Erscheinung zu sein scheint und bisweilen noch Jahrtausende nach dem Verlöschen der Vulcane fortfährt, ist reich an Kohlensäuregas und an Kochsalz und Salzen von Natron mit Schwefelsäure und Kohlensäure und enthält bisweilen auch Schwefelwasserstoffgas. Diese Quellen behalten nicht selten diesen Gehalt an aufgelösten Materien, nachdem schon ihre Temperatur bis zur mittlern Temperatur der Erde herabgesunken ist. Die andere Art enthält Chlörcalcium und Chlormagnesium, kein kohlen-saures Natron und meist immer etwas Schwefelwasserstoffgas. Sie finden sich an Stellen, wo man oft keine Ueberreste ehemaliger vulcanischer Thätigkeit entdecken kann, und man glaubt, ihre Wärme könne daher rühren, dass sie aus so großer Tiefe kommen, dass sie von der innern Erdtemperatur erwärmt werden konnten, nach der Voraussetzung nämlich, dass die Temperatur der Erde mit der Tiefe zunehme. Diese Quellen kommen immer in Urgebirgs-Gegenden vor; aber nicht in Schweden, wahrscheinlich, weil der Abstand von der Erdoberfläche bis zu dieser höhern Temperatur in dem Innern zu groß ist.

Das Karlsbader und Aachener Wasser hat eine Temperatur von  $+ 70^{\circ}$  bis  $90^{\circ}$ , und das Wasser des Geysers auf Island, der in gewissen Zwischenzeiten eine Wassersäule von 19 Fufs Durchmesser mit unglaublicher Gewalt 100 Fufs hoch

in die Luft treibt, ist kochend heifs. — Uebrigens zeigen die Quellen, theils in Hinsicht ihrer Temperatur, theils in ihrer Art zu fliefsen, manche bewundernswerthe Sonderbarkeiten, die ich hier übergehen muss, weil sie in das Gebiet der Physik gehören, oder mit unseren gegenwärtigen chemischen Kenntnissen nicht erklärt werden können.

Auf ihrem Wege durch die Spalten der Berge und durch die innere Erdmasse lösen die Quellwasser eine Menge Stoffe auf, womit sie bei ihrem Hervorbrechen über Tage verunreinigt sind. Diese Stoffe sind Kieselerde, verschiedene Salze und Säuren, auch Extractivstoff, den sie beim Durchdringen durch die oberste Erdrinde aus der Dammerde aufnehmen. Auf welche Weise das Wasser damit imprägnirt werde, ist bis jetzt noch nicht ausgemittelt; denn manche Quellen enthalten gewisse Stoffe so reichlich, dass die Umgebungen des Laufes der Quellen sie unmöglich auch nur auf ein paar Monate lang mit einem solchen Vorrathe versehen könnten. So fliefsen z. B. mit dem Karlsbader Wasser jährlich 746,884 Pfund kohlensaures Natron und 1,132,923 Pfund schwefelsaures Natron hervor, ohne die übrigen beigemengten Stoffe zu rechnen. — Wahrscheinlich kommen diese Wasser in Bergen herab, deren innere Masse durch das Wasser allmählig zerlegt und aufgelöst wird, wo dasselbe sonach einen chemischen Process erregt, der es mit jenen Stoffen, zuweilen in solcher Menge versieht, dass die Kunst es kaum nachzuahmen vermag. Daher muss der quantitative Gehalt solcher Wasser an fremdartigen Stoffen, nach Verschiedenheit der Umstände, verschieden sein, und daher müssen sogar dergleichen Quellen nach längerer Zeit, wiewohl vielleicht erst nach mehreren Jahrhunderten, ihren Gehalt bedeutend verändern, je nachdem die löslichen Stoffe entweder fortgeführt worden oder in grösserer oder geringerer Menge noch zum Auflösen vorhanden sind. Welche die in Quellwassern vorhandenen Stoffe sind, und wie man sie darin entdecken und daraus abscheiden kann, werde ich in der Folge, bei der Lehre von der chemischen Analyse, kurz auseinandersetzen.

Alle aus der Erde hervorkommenden Wasser enthalten in grösserer oder geringerer Menge eine flüchtige Säure, die Kohlensäure, und ausserdem verschiedene, in einem Ueberschusse dieser Säure aufgelöste Erdarten, insbesondere Kalk- und Talk-

erde, bisweilen auch oxydirtes Eisen und oxydirtes Mangan. Lässt man Quellwasser einige Zeit offen an der Luft stehen, so verflüchtigt sich der Ueberschuss jener Säure allmähig und die Erd- und Metallsalze schlagen sich darin nieder. Dasselbe geschieht, wenn man das Wasser kocht. Aus dergleichen Erdsalzen besteht die Kruste, welche sich in Theekesseln und ähnlichen Gefäßen absetzt, in welchen Quellwasser gekocht wird; und wenn sich die Erden in den Quellen selbst oder in ihrem Ablaufe auf Steinen oder anderen Dingen, die im Wasser liegen, niederschlagen, so bilden sie um dieselben eigene steinartige Krusten (Incrustationen), die man auch Sinter oder Tuffe nennt. In Schweden findet man indessen keine solche reichhaltige Quellen; in wärmeren Ländern aber, und besonders in der Nähe von Vulcanen, findet man sie zuweilen häufig. Wenn man eine Münze oder irgend eine Form in eine solche Quelle legt, so bildet sich nach einiger Zeit eine Steinkruste um sie herum, die sich leicht abnehmen lässt und inwendig den Abdruck des Körpers enthält, auf welchen sie sich angesetzt hatte.

Die Quellen bilden *Bäche*, und ihr Wasser verliert beim Fortrinnen seine Kohlensäure, so dass man in Bächen und in den aus ihnen entstehenden Flüssen und Seen nicht die mindeste Spur von den sauren kohlen-sauren Salzen findet, welche das Quellwasser enthält. Die übrigen Salze bleiben wohl im Wasser zurück; allein da ihre Menge, gegen die der kohlen-sauren Salze, wenigstens in Schweden, so äußerst gering ist, so ist auch das Flusswasser reiner als Quellwasser. Das Flusswasser löst weisse und grüne Seife fast ohne Trübung auf; das Quellwasser hingegen zerlegt sie durch ihre kohlen-sauren Erdsalze, schlägt die fetten Bestandtheile mit den Erdarten nieder und pflegt im gewöhnlichen Leben hartes Wasser genannt zu werden\*).

Die *Flüsse* sammeln sich in *Seen*, deren Wasser durch

---

\*) In mehreren nördlichen Provinzen Schwedens ist das Flusswasser fast so rein, wie das Regenwasser. Gahn fand, dass die Reagentien, welche sonst die meisten natürlichen Wasser trüben, auf das Wasser im Fahlun-Flusse gar nicht wirkten. Kocht man dieses Wasser ein, so hinterlässt es eine dünne gelbliche Haut, die meist aus Extractivstoff besteht, in welchem aber doch die Reagentien eine Spur von Kochsalz andeuten. Von schwefelsauren Salzen findet sich keine Spur darin.

Pflanzen und Thiere verunreinigt wird, die darin leben und sterben. Dessen ungeachtet wird das Seewasser dadurch nur um ein Weniges unreiner, als das Flusswasser.

Die Seen bilden große Ströme, welche das Wasser derselben in's Meer führen. Diese große Wassermasse, welche den größten Theil der Erdoberfläche einnimmt und alle die Wasser aufnimmt, welche vom festen Lande herbeifließen, enthält alle Salze der letzteren, lässt aber ihr Wasser durch Verdunstung wieder fahren. Dadurch entsteht ein beständiger Kreislauf des Wassers, welches vom Spiegel des Meeres aus verdunstet und in Gasgestalt emporsteigt, dann über dem festen Lande, vorzüglich um dessen Höhen und Berge herum, verdichtet wird und als Regen herabfällt, nachher, auf die beschriebene Weise, Quellen, Seen und Ströme bildet und durch diese wieder in das Meer zurückkehrt. Durch diesen Kreislauf werden die letzteren beinahe unveränderlich und die lebende Natur unaufhörlich mit süßem Wasser versorgt.

Das *Meerwasser* hat einen salzigen, etwas bitteren Geschmack und um die Küsten herum einen üblen Geruch. Es enthält eine Menge Salze aufgelöst, welche der Quantität nach  $3\frac{3}{5}$  bis 4 Procent vom Gewichte des Wassers betragen, und wovon das Kochsalz den größten Theil ausmacht, wiewohl es niemals über  $2\frac{2}{3}$  Procent vom Gewicht des Wassers beträgt. Die übrigen Salze bestehen aus Chlorcalcium, Chlormagnesium und schwefelsaurem Natrou.

Nach Marcet's Analyse enthält das Meerwasser auf 1000 Theile:

26,6	Chlornatrium oder Kochsalz,
4,66	schwefelsaures Natron,
1,232	Chlorcalcium,
5,154	Chlormagnesium,

alle Bestandtheile im wasserfreien Zustande berechnet. Wollaston hat gefunden, dass das Meerwasser außerdem auch Chlorkalium und schwefelsaures Kali, jedoch nicht über  $\frac{1}{2000}$  vom Gewichte des Wassers, enthalte, und Marcet hat gezeigt, dass keine Spur von salpetersauren Salzen darin enthalten ist. Dagegen setzt es beim Abdampfen eine nicht unbedeutende Menge kohlen-sauren Kalkes ab. Dieser im Meerwasser aufgelöste kohlen-saure Kalk scheint das Material zu sein, wovon die Schalthiere im Meere die Masse zur Bildung

ihrer Schalen nehmen. Neben diesen Bestandtheilen enthält das Meerwasser kleine Quantitäten von Brom und Jod, verbunden mit Natrium und Magnesium.

Man glaubt, der Salzgehalt rühre von Steinsalzlageren her, welche das Meer bespüle und auflöse, und werde Jahr aus Jahr ein durch die Salze vermehrt, welche die Ströme ihm zuführen. Zwar ist der Salzgehalt des Meeres an manchen Stellen sehr verschieden, nach dem ungleichen Süßwassergehalte der hineinfallenden Ströme; die Winde aber und die dadurch verursachten Meerströme mengen das Wasser so untereinander, dass die Unterschiede nicht sehr bedeutend sind. In Meerbusen, welche eine enge Mündung haben, z. B. in der Ostsee und im schwarzen Meere, ist der Salzgehalt geringer, als im großen Weltmeere; im Mittelmeere ist er hingegen etwas größer. Nach den Polen zu ist das Wasser weniger salzig, als nach den wärmeren Ländern hin, ungeachtet, wegen des beständigen Durchmengens des Wassers, der Unterschied weniger bedeutend ist. Auch beim Gefrieren des Meeres erstarrt nur das reine Wasser, das aufgethauete Eis enthält wenig Salz und giebt ein süßes, trinkbares Wasser. Zunächst unter dem Eise, wo das Wasser dem Gefrierpunkte am nächsten ist, ist es nur wenig salzig, nimmt aber tiefer hinab nach und nach am Salzgehalte zu, so dass es in 3 bis 4 Fufs Tiefe so salzhaltig, wie überall ist. — Nach den zwischen 60° nördlicher und 40° südlicher Breite angestellten Wägungen, wechselt die specifische Schwere des Meerwassers, bei + 17°, zwischen 1,0285 und 1,0269.

*Destillirtes Wasser.* Will man ein vollkommen reines Wasser haben, so muss es destillirt werden. Bei der Destillation bleiben die Salze im Destillationsgefäße zurück, und das reine Wasser, welches in Gasgestalt übergeht, sammelt sich im Kühlapparate in flüssiger Gestalt. Sie geschieht in ähnlichen Gefäßen, wie beim Branntweinbrennen. Man darf nicht mehr als  $\frac{2}{3}$  des Wassers abdestilliren, weil es sonst vom Rückstande leicht brenzlich wird. In Apotheken pflegt man das Wasser in denselben Gefäßen, die man zur Destillation von Alkohol und Weingeist gebraucht, zu destilliren; dies führt aber einen doppelten Nachtheil mit sich. Das, was vom Alkohol in der Kühlröhre zurückbleibt, säuert sich beim Zutritt der Luft und bildet essigsaures Kupfer, welches sich während der

Destillation auflöst und das Wasser kupferhaltig macht. Daber wird ein solches destillirtes Wasser sehr oft blau, wenn es nach einer gelinden Abdunstung mit Ammoniak vermischt wird; auch bekommt es durch Schwefelwasserstoffgas eine bräunliche Farbe. Dies kann zuweilen von einer, durch andere reagirende Mittel nicht zu entdeckenden geringen Menge Kupfer herrühren. Aufser diesem Kupfergehalte kann aber das Wasser auch noch unzerstörten Weingeist enthalten, der sich dann allmählig zerlegt, und wovon nach einigen Wochen das Wasser trübe wird und einen schleimigen Bodensatz absetzt. Zu ganz genauen chemischen Versuchen muss das Wasser in Metallgefäßen destillirt und in einer zinnernen Kühlröhre verdichtet werden. Die Kühlgeräthschaft muss entweder von reinem Zinn oder von stark verzinnem Kupfer sein. Sie darf keine Löthung von Zinn und Blei haben, weil sonst das Wasser immer zinn- und bleihaltig wird. Glasgefäße eignen sich hierzu weniger gut, weil das Glas in dem Retortenhalse, wo sich die Dämpfe condensiren, gewöhnlich angegriffen wird und man ein unreines Wasser bekommt. Wenn man zur Destillation Brunnenwasser anwenden muss, welches fast immer Chlormagnesium und zugleich freie Kohlensäure aufgelöst enthält, so muss man vor der Destillation ein wenig Kalkhydrat zusetzen, weil man sonst ein sowohl kohlensäure- als salzsäurehaltiges Destillat bekommt. Die Versäumniss dieser Vorsicht war Ursache, dass viele Chemiker geglaubt haben, man könne durch Destillation kein von letzterer Säure vollkommen freies Wasser erhalten. Zu der Destillation wendet man am besten Flusswasser oder Wasser aus Seen an. Das Wasser aus Teichen oder aus gegrabenen Brunnen enthält oft kohlensaures Ammoniak, welches während der Destillation mit dem Wasser übergeht und damit zuerst kommt. Zum Gebrauch fängt man dann das Destillat nicht eher auf, als bis man es mit einer verdünnten klaren Auflösung von basischem essigsäuren Bleioxyd bis zum doppelten Volum derselben mischen kann, ohne dass sie dadurch milchig oder opalisirend wird. In jeder Beziehung muss man sein destillirtes Wasser prüfen, ehe man es anwendet. Aufser der eben angegebenen Probe, welche einen Gehalt an kohlensaurem Ammoniak oder an freier Kohlensäure ausweist, prüft man es mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche, wenn es freie Salzsäure enthält,

dasselbe nach einer Weile opalisirend macht, und mit Schwefelwasserstoffgas, welches, wenn das Wasser eine Portion davon aufgenommen hat, keinen Stich in's Braune oder Gelbe bewirken darf, was sonst einen Metallgehalt ausweisen würde. Das Wasser wird durch Schwefelwasserstoff nach einer Weile opalisirend, was von Schwefel herrührt, der sich farblos abscheidet, aber dies geschieht auch in dem reinsten Wasser, wenn es lufthaltig ist. Zu dieser Prüfung gehört auch das Verdunsten einer kleinen Portion von dem Wasser auf einem mit Löschpapier wohl bedeckten Uhrglase; wenn es dann nichts zurücklässt, und wenn es mit dem Bleisalze und Silber<sup>s</sup>salze keinen Niederschlag gegeben hat, so ist es vollkommen rein. Bei vieler Vorsicht kann man ein destillirtes Wasser erhalten, welches vollkommen rein und ohne allen Geschmack und Geruch ist; allein die geringste Unvorsichtigkeit beim Feuern giebt ihm einen eigenen, ein wenig brenzlichen Geschmack, dem von frisch aufgethauetem Schneewasser nicht unähnlich.

*Befeuchtung.* Fast alle Körper, welche das Wasser berührt, werden davon nass, und das Wasser dringt in ihre Poren ein. Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass poröse Körper aus der Luft Wasser condensiren, und fast alle feste Körper haben die Eigenschaft, auf ihrer Oberfläche eine Portion Wasser zu behalten, welches nur bei sehr hoher Temperatur wegtrocknet, weil es durch Adhäsion einen bedeutenden Theil seiner Tension verloren hat. Vor allem ist diese Wirkung des Wassers bemerkbar auf festen organischen Körpern, besonders den thierischen, welche in getrocknetem Zustande gewöhnlich hart und halb durchscheinend sind, aber durch Einsaugen von Wasser die ihnen eigenthümliche Biegsamkeit, Zähigkeit und Farbe erhalten, die sie nicht durch Eintränkung in Salzwasser, Weingeist oder Oel bekommen. Diese Wirkung des Wassers steht gerade auf der Grenze zwischen den mechanischen und chemischen Erscheinungen.

Die Ursache, dass ein fester Körper von einer Flüssigkeit nass wird, liegt darin, dass die kleinsten Theilchen der Flüssigkeit eine gröfsere Anziehung zu dem festen Körper haben, als zu einander selbst, welches auch die Ursache des Einsaugens von Flüssigkeiten in Haarröhrchen ist. Es wird in diesen Fällen, nach Pouillet's Versuchen, Wärme entwickelt,

welche jedoch meistens wenig bemerkbar ist, indem sie nur  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  Grad beträgt; aber bei der Befeuchtung von vegetabilischen und thierischen Materien mit Wasser entsteht eine Temperatur-Erhöhung von 2 bis 5 Grad. Diese Entwicklung von Wärme findet auch beim Anfeuchten mit Weingeist, Aether, Oelen u. a. statt.

*Auflösung* heist, wenn sich ein fester Körper mit einer Flüssigkeit (einem tropfbarflüssigen Körper) so verbindet, dass er in dieser Verbindung flüssig wird, z. B. wenn ein Salz im Wasser gelöst wird. Die Flüssigkeit nennt man dann das *Lösungsmittel*, der vorher feste Körper heist *aufgelöst*, und die neue Verbindung eine *Auflösung*. Kein Vergrößerungsglas entdeckt eine Spur von ungleichartigen Stoffen darin, sondern alles zusammen bildet eine gleichartige Masse. — Man unterscheidet zuweilen *Lösung* und *Auflösung*; das Letztere deutet dann an, dass der feste Körper, um aufgelöst zu werden, in seiner Zusammensetzung verändert werden muss; z. B. wenn kohlen-saurer Kalk in Salzsäure aufgelöst wird, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird; oder wenn sich ein Metall in einer Säure auflöst und entweder diese oder das mit anwesende Wasser zersetzt, um sich während des Auflösens oxydiren zu können. Ich habe auf diese Unterscheidung niemals Rücksicht genommen, da sie besser durch die Natur der in Frage kommenden Körper, als durch Worte bestimmt wird.

Hier ist nur von derjenigen Art der Auflösung die Rede, bei welcher keine chemische Eigenschaft des Körpers durch die Verbindung verändert wird, wie z. B. die Lösung des Salzes in Wasser, nicht aber von einer solchen, wo durch die Verbindung des festen Körpers mit dem Lösungsmittel ein neuer, dem vorigen in seinen Eigenschaften unähnlicher Körper entsteht, wie wenn Alkalien oder Erdarten sich mit Säuren verbinden und Salze bilden.

Das allgemeine Lösungsmittel ist das Wasser; doch können auch alle andere flüssige Körper, z. B. Alkohol, Naphtha, Essig, geschmolzene Metalle u. s. w., Lösungsmittel abgeben. Man sollte wohl auch die Wärme als Lösungsmittel und alle geschmolzene Körper, als in Wärme aufgelöst, betrachten können. Man nannte früherhin das Schmelzen eine *einfache Lösung* und die Auflösung in einer Flüssigkeit eine *zusam-*



*mengesetzte*, weil zur Verwandlung eines festen Körpers in die tropfbarflüssige Gestalt die Aufnahme von Wärme erforderlich ist, und derselbe sonach durch Wärme und Flüssigkeit zugleich aufgelöst werden muss.

Auflösungen werden durch Wärme erleichtert, nicht allein insofern, dass die Lösung schneller erfolgt, sondern auch dadurch, dass warme Auflösungsmittel weit mehr als kalte auflösen. Je feiner der feste Körper gepulvert ist, und je mehr das Lösungsmittel damit umgeschüttelt wird, desto rascher geht die Lösung von statten, weil im erstern Falle die Oberfläche des festen Körpers um so viel grösser und im letztern Falle das Lösungsmittel um so viel öfters gewechselt wird. Lässt man ein Gemenge von Salz und Wasser in völliger Ruhe stehen, so löst das Wasser unten so viel auf, als es vermag, und das Wasser wird oben wenig Salz halten, weil das salzhaltigste wegen seiner Schwere am Boden zurückbleibt; schüttelt man aber dann das Gemenge um, so erfolgt die Lösung des Salzes von neuem, und es wird nun gleichförmig in der Lösung vertheilt. Die Wärme befördert eine Lösung auch noch durch die Strömung, die sie in der kältern Flüssigkeit veranlasst.

Die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur ist für ungleiche Substanzen sehr verschieden. Bei manchen nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur für jeden Grad in stets wachsendem Verhältniss zu bis zu dem Kochpunkt der Auflösung. Bei anderen wächst die Löslichkeit bis zu einer gewissen Temperatur und vermindert sich alsdann wieder, so dass bei zunehmender Temperatur eine gewisse Menge des aufgelösten Körpers sich wieder abscheidet. Bei anderen wieder geht die Zunahme der Löslichkeit in steigender Proportion bis zu einer gewissen Temperatur, über welche hinaus diese Eigenschaft in umgekehrtem Verhältniss wieder abnimmt. Bei mehreren endlich bleibt sich diese Zunahme bei allen Temperaturgraden gleich; und bei einer kleinen Anzahl bemerkt man gar keine Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur.

Wenn ein Lösungsmittel bei einer gegebenen Temperatur von einem gewissen Körper nichts mehr auflösen kann, so sagt man, es sei damit *gesättigt*. Es kann jedoch, wenn es mit einem Stoffe gesättigt ist, auch noch einen andern auflösen. Wenn z. B. Salpeter in Wasser gelöst wird, bis die-

ses nichts mehr davon aufnehmen kann, so wird das Wasser mit Salpeter gesättigt; setzt man aber dieser Salpeterlösung sodann noch schwefelsaures Natron (Glaubersalz) hinzu, so löst dieselbe noch einen guten Theil davon auf und kann nachher noch einen dritten, vierten Stoff u. s. w. auflösen.

Oft kann die Lösung dabei, durch die Verwandtschaft der Salze, ein neues Vermögen bekommen, von einem oder dem andern Salze mehr aufzulösen, womit sie vor der Vermischung schon gesättigt war; so kann z. B. Wasser, welches vorher Salpeter bis zur vollen Sättigung, dann aber Kochsalz auflöst, nachher noch mehr Salpeter lösen, wenn die Lösung von neuem damit gemengt wird. Dabei entsteht bis zu einem gewissen Grade ein Austausch zwischen den Säuren und Basen, so dass man 4 Salze statt zweier in der Auflösung hat und folglich die ganze Erscheinung eine Täuschung ist. Denn Chlorkalium z. B. wird durch Mengung mit Chlornatrium nicht löslicher im Wasser, und ebenso wenig das salpetersaure Kali durch Mengung mit salpetersaurem Natron.

Wenn eine Auflösung, sie mag gesättigt sein oder nicht, auf einer kalten Stelle stehen bleibt, wo sie allmähig bis zum völligen Gefrieren abgekühlt wird, so wird ihr äußerer Umfang, welcher zuerst erkaltet, weniger salzhaltig, als ihr Inneres, bis zuletzt, wenn alles erstarrt ist, die aufgelösten Stoffe alle in der Mitte zusammengedrängt sind. Wenn man z. B. einer schwachen Auflösung von Kochsalz etwas Lackmus zusetzt, so dass das Wasser eine bläuliche Farbe annimmt und es dann frieren lässt, so wird man sehen, dass die Farbe sich in die Mitte des Eisklumpens zieht, wo derselbe auch am salzigsten ist. War die Lösung so gesättigt, dass sie nicht durchaus gefrieren konnte, so bleibt in der Mitte eine stärker concentrirte Lösung ungefroren zurück.

Verschiedene Körper haben die Eigenschaft, vom Wasser in einer Art Suspension, welche einer Auflösung gleicht, erhalten zu werden, wie z. B. die Bestandtheile der Milch und der Pflanzenemulsionen. Einige in Wasser unauflösliche Materien vermischen sich auf diese Art mit reinem Wasser, aber nicht mit Salzauflösungen. Es ist mit gewissen unauflöselichen oder gefällten Körpern der Fall, dass sie sich beim Filtriren, wenn die salzhaltige Flüssigkeit durchgegangen ist und man reines Wasser aufgegossen hat, mit diesem vermischen und

durch das Filtrum gehen. Sie bilden dann eine Art von Auflösung, welche bei stark durchfallendem Lichte durchsichtig, in der Reflexion aber opalisirend ist, und in dieser Auflösungsähnlichen Suspension bleiben sie. Durch Zusatz der Lösung eines Salzes, z. B. des Salmiaks, werden sie wieder gefällt.

Die Art von Vereinigungskraft, worauf die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit beruht, ist nicht identisch mit der Kraft, von welcher die chemische Verbindung abhängt, und darf mit dieser nicht verwechselt werden. Da, wo die letztere wirkt, entsteht Wärme, während dagegen bei der Wirkung der Lösungskraft Wärme absorhirt und die Temperatur erniedrigt wird. Ein fester Körper, der aufgelöst wird, geht in den geschmolzenen Zustand über und macht Wärme latent, und mit je größerer Schnelligkeit die Lösung geschieht, um so mehr erniedrigt sich dabei die Temperatur. Aber es kann der Fall sein, dass ein sich auflösender Körper in Folge der chemischen Vereinigungskraft zugleich Wasser bindet; dann wird hierdurch Wärme entwickelt, und diese Wärme kann viel größer sein, als die, welche in Folge der Lösung latent wird. In diesen Fällen sieht es zuweilen aus, als wenn die Auflösung gewisser Körper von Wärme-Entwicklung begleitet werde. Setzt man aber zu einem solchen Körper vorher das Quantum Wasser, mit dem er sich chemisch vereinigen kann, so entwickelt sich Wärme, und setzt man, nachdem sich diese vertheilt hat, noch mehr Wasser hinzu, so löst er sich unter Absorption von Wärme auf. Gießt man z. B. auf 10 Theile geglühetes Pulver von schwefelsaurem Natron  $13\frac{1}{2}$  bis 14 Th. Wasser und rührt man es damit um, so erwärmt sich das Gemenge und erstarrt nach einer kleinen Weile zu einer festen Masse. Stößt man dann diese zu Pulver und löst man dieses in Wasser auf, so erfolgt eine bedeutende Erniedrigung der Temperatur. Hierin erkennen wir also einen bestimmten Unterschied zwischen der chemischen Vereinigung mit Wasser und der Art von Vereinigung damit, durch welche ein Körper sich darin auflöst. Diese letztere ist eher der Kraft ähnlich, welche wir Haarröhrchenkraft oder Flächenanziehung nennen. Durch die Auflösung wird auch nichts an den chemischen Eigenschaften der aufgelösten Körper verändert, sie gehen nur aus der festen Form in eine flüssige über, und sie kommen durch die Beweglichkeit der Atome in einen solchen Zustand, dass die chemische Vereini-

gungskraft leichter und in einer Temperatur ausgeübt wird, bei welcher sie in fester Form ganz unwirksam gewesen wäre.

Die Lösungskraft des Wassers wird nicht gleich stark auf alle feste Körper ausgeübt. Viele sind darin gar nicht löslich, von anderen wird das Wasser gesättigt, wenn es eine sehr geringe Quantität davon aufgenommen hat; wir nennen sie schwerlösliche Körper; andere werden flüssig, oft durch eine geringere Quantität Wasser, als sie selbst wiegen, und diese nennen wir leichtlösliche Körper. Die Löslichkeit beruht dabei nicht auf der Zusammensetzungsart, denn schwefelsaure Baryterde z. B. ist in Wasser unlöslich, schwefelsaure Kalkerde sehr schwer löslich, und schwefelsaure Talkerde leicht löslich. Es giebt also keine bestimmte Gründe, nach welchen man würde im voraus sagen können, ob ein Körper in einer gewissen Flüssigkeit löslich ist, oder nicht.

Zwischen dem Verhalten, dass zwei flüssige Körper gemengt werden können, ohne dass sie sich wieder trennen, und der Lösung eines festen Körpers in einem Liquidum, findet kein anderer Unterschied statt, als dass in dem ersten Falle der Körper, welcher gelöst wird, schon geschmolzen ist und dass er also keine Wärme latent macht; aber die Kraft, durch welche sie sich in beiden Fällen vereinigt erhalten, ist ganz dieselbe. Mangelt diese Kraft, so trennen sie sich nach der Mengung, und der schwerste sinkt zu Boden. Vermengt man Wasser mit Schwefelsäure oder mit Alkohol, so bleiben sie mit einander vereinigt, schüttelt man es aber mit einem Oel, so sinkt das Wasser nach einer Weile wieder zu Boden.

Nachdem die Lösung stattgefunden hat und das Liquidum wohl umgeschüttelt worden, ist zwischen ihren Theilen eine vollkommene Symmetrie entstanden. Jedes von den Atomen des aufgelösten Körpers ist mit einer gleich großen Anzahl von Atomen des Lösungsmittels umgeben. Wenn 1 Atomgewicht Chlornatrium in dem relativen Gewicht von 1 Million Wasseratomen aufgelöst wird, so befindet sich jedes Atom Chlornatrium mit 1 Mill. Wasseratomen umgeben, und jeder kleinste Theil der Lösung, welcher davon genommen wird, enthält proportional ebenso viel Chlornatrium, wie das Uebrige, es ist eine Diffusion des einen geschmolzenen Körpers in dem andern, gleich wie sich ein Gas durch Diffusion in einem andern gleichförmig ausbreitet; aber die Diffusion eines

aufgelösten Körpers geht äußerst langsam vor sich, und sie wird ohne die Beihülfe von Umständen, welche mechanische Durchmischung bewirken, niemals vollkommen. Das Volumen der Lösung wird durch das des Körpers, der darin aufgelöst, d. h. geschmolzen ist, vermehrt, gleich wie sich das Volumen eines Gases durch das Volum des Gases, welches sich ihm einmengt, vermehrt, und wenn davon einmal eine Ausnahme stattzufinden scheint, so beruht diese auf der Wirkung einer eingegangenen chemischen Vereinigung.

*Abscheidung aufgelöster Körper aus Lösungsmitteln.* Wenn man Wasser oder andere Lösungsmittel bei ihrem Siedepunkte so viel von einem Körper auflösen lässt, als sie anzunehmen vermögen, so können sie meist nach dem Erkalten nicht alles das, was sie in höherer Temperatur aufzulösen vermochten, aufgelöst erhalten, und dann setzt sich der Ueberschuss beim Erkalten daraus ab. Ist das Aufgelöste ein Körper, welcher Neigung hat, eine regelmäßige Gestalt anzunehmen, so schieft er dabei in Krystallen an, im entgegengesetzten Falle fällt er als Pulver oder in Flocken nieder. Aber dies geschieht nicht augenblicklich, die Flüssigkeit hält für jeden niedrigeren Thermometergrad, auf welchen sie während des Erkaltes herabsinkt, von dem aufgelösten Körper mehr zurück, als sie in derselben Temperatur auflösen kann; sie bedarf Zeit zu der Abscheidung, und dies ist keine andere als dieselbe Art von Erscheinung, welche wir bei dem Erstarren geschmolzener Körper bemerkt haben, nämlich dass sie sich mehrere Grade unter den Erstarrungspunkt abkühlen lassen, ehe sie beginnen, feste Form anzunehmen. Aus diesem Grunde dauert die Krystallisation zuweilen noch lange Zeit fort, nachdem die Lösung schon die Temperatur der sie umgebenden Luft angenommen hat, und wenn die Flüssigkeit in vollkommener Ruhe gelassen wird, so können mehrere Tage darauf hingehen, ehe sie ihre Vollendung erreicht hat. So lange sie jedoch fortdauert, entwickelt sich Wärme und die krystallisirende Lösung behält eine, wenn auch kaum merkbare, höhere Temperatur, als die sie umgebende Luft. Gleich wie es mit gewissen geschmolzenen Körpern stattfindet, dass sie sich nach dem Erkalten in völliger Ruhe flüssig erhalten, aber auf ein Mal unter Wärme-Entwicklung erstarren, ebenso ist dies auch zuweilen mit übersättigten

Lösungen der Fall, indem sie, in völliger Ruhe gelassen, sich nach erfolgter Abkühlung flüssig erhalten, aber mit einem harten Körper berührt oder umgeschüttelt, sogleich krystallisiren und dabei erwärmen.

Enthält eine Auflösung von dem aufgelösten Körper weniger, als sie bei gewöhnlicher Luft-Temperatur davon aufgelöst enthalten kann, so lässt man das Lösungsmittel abdunsten, bis sie so gesättigt worden ist, dass sich das Aufgelöste daraus absetzt. Dies geschieht entweder so, dass man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäß sich selbst überlässt, ohne ihre Temperatur zu erhöhen, was wir *freiwillige* Verdunstung nennen, oder dadurch, dass man sie im Wasserbade erhitzt oder über freiem Feuer in's Sieden bringt. Zuweilen verdunstet man die Flüssigkeit im luftleeren Raume, in welchen man zugleich ein Gefäß stellt, worin ein Körper enthalten ist, der Wassergas condensirt, z. B. concentrirte Schwefelsäure, Kalihydrat, Chlorcalcium (S. den Art. *Abrauchen* im letzten Theile).

Am schnellsten erreicht man diesen Zweck, wenn man eine nicht völlig gesättigte Auflösung über Feuer so lange abdunstet, bis ein Theil des Wassers verflüchtigt ist, und dieselbe dann langsam erkalten lässt; der Theil des Aufgelösten schießt in Krystallen an, der sich zwar in der kochenden Lösung erhalten konnte, in der erkalteten sich aber nicht mehr aufgelöst zu erhalten vermochte. Wenn man eine solche Auflösung abdunsten will, kann man das Einkochen so lange fortsetzen, bis sich ein Salzhäutchen auf der Oberfläche zeigt, welches andeutet, dass so viel Wasser verdunstet ist, dass das kochend-heiße nicht mehr alles aufgelöst erhalten kann, oder bis ein Tropfen, den man auf kaltes Blech fallen lässt, kleine Krystalle giebt. Man lässt sodann die Lösung auf einer kühlen Stelle ruhig zum allmäligen Anschiefen stehen. Den nicht krystallisirten Rückstand nennt man die *Mutterlauge*; er kann durch abermalige Verdunstung von neuem zum Krystallisiren gebracht werden, und wenn das aufgelöste Salz rein war, kann man damit bis zum letzten Tropfen fortfahren. Die Körper, welche im kalten und warmen Wasser beinahe einem gleichen Grad von Löslichkeit haben, krystallisiren nicht durch Abkühlung, sondern bloß durch fortgesetzte Abdunstung; von dieser Art sind das Chlornatrium (Kochsalz), der schwefelsaure Kalk (Gyps) und einige andere.

Je langsamer die Krystallisation vor sich geht, desto grösser und deutlicher werden die Krystalle, und umgekehrt, je schneller, desto kleiner und undeutlicher. Am besten und vollkommensten erhält man die Krystalle, wenn die Lösung in einem Gefässe, welches viel mehr hoch als breit ist, sich selbst überlassen, nach mehreren Wochen allmählig verdunstet. Die Grösse und Regelmässigkeit der Krystalle kann auch zuweilen durch gewisse andere Umstände befördert werden. So erhält man z. B. ungewöhnlich grosse und deutliche Krystalle vom Salpeter, wenn man ihn in kochendheissem Kalkwasser auflöst, welches jedoch auf andere Salze keine ähnliche Wirkung thut. Auch Ruhe trägt zu einer langsamen und regelmässigen Krystallisation bei, Bewegung hingegen beschleunigt dieselbe zwar, macht aber, dass die Krystalle klein und undeutlich werden. Daher pflegt man z. B. beim Zuckersieden, wo eine schnelle und körnige Krystallisation der eingekochten Zuckerauflösung beabsichtigt wird, sobald dieselbe in die Zuckerhutformen hineingegossen ist, sie stark und oft umzurühren; will man hingegen den Zucker in deutlichen Krystallen anschiessen lassen, wie beim sogenannten Kandiszucker, so lässt man die Zuckerauflösung weniger stark einkochen und dann auf einer sehr warmen Stelle stehen, wo das Wasser allmählig verdunstet und der Zucker aus seiner Auflösung langsam anschiefst.

Wenn feste Körper, z. B. dünne Holzstäbchen, Fäden u. d. m., in eine krystallisirende Lösung gebracht werden, so setzen sich die Krystalle an dieselben an, so dass sie gleichsam den Kern der Krystallrinde bilden. Daher sieht man im Kandiszucker Fäden quer durch die Krystallmasse gehen, die in das Gefäss eingehängt worden sind, um den Zucker daran anschiessen zu lassen; und auf Vitriolwerken steckt man in die eingekochte Vitriol-Lösung kleine Stäbe, an welche die Krystalle sich ansetzen und womit sie zugleich herausgenommen werden können.

Dieser Umstand, dass Salze sich besonders leicht an feste Körper ansetzen, die sich zufällig in der Lösung befinden, veranlasst eine schwere Krankheit bei Menschen und Thieren, den Stein, nämlich die Bildung von Steinen in der Harnblase, den Gedärmen und anderen Eingeweiden. Der Harn z. B. enthält eine Menge aufgelöster Stoffe, die zum Theil schwer löslich und leicht krystallisirbar sind; setzt sich nun zufällig ir-

gend ein festes Körperchen in der Blase ab, so fangen diese Stoffe, ehe noch der Harn herausgelassen wird, an, sich krystallinisch daran anzusetzen, und bilden so einen Stein, der fortdauernd zunimmt. Wenn man nach dem Tode des Kranken, oder durch chirurgische Operation den Stein herausnimmt und zerschlägt, so findet man in dessen Mittelpunkte den festen Körper als einen kleinen Kern.

Wenn man in eine Salzlösung einen Krystall gleicher Art bringt, so wird dadurch, vermöge der Zusammenhängekraft, das Anschiefen noch mehr befördert, und man kann aus einer Flüssigkeit, die zwei Salze aufgelöst enthält, nach Belieben das eine von diesen Salzen allein krystallisiren lassen, wenn man einen Krystall von diesem Salze hineinbringt. Wenn man z. B. 2 Theile salpetersaures Kali (Salpeter) und 3 Th. schwefelsaures Natron (Glaubersalz) in 5 Th. lauwarmen Wassers löst, die Lösung in zwei Flaschen gießt, die davon völlig gefüllt werden und dann in die eine einen Salpeter-, in die andere aber einen Glaubersalzkry stall bringt, nachher die Flaschen in mit Schnee gemengtes Wasser stellt, so schießt in der einen nur Salpeter, in der andern nur Glaubersalz an. Man benutzt diesen Umstand, um schon gebildete Krystalle zu vergrößern, indem man dieselben entweder in eine heisse und gesättigte Auflösung legt und diese sehr langsam erkalten läßt, oder indem man sie in eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung legt und diese zum freiwilligen Verdunsten hinstellt. Auf diese Weise geht die Krystallisation mit hinreichender Langsamkeit vor sich, um den krystallisirenden Salztheilchen Zeit zu gestatten, sich an die schon gebildeten Krystalle parallel anlegen zu können und sie so zu vergrößern. Geschieht dagegen die Krystallisation rasch, so setzen sich die neu entstehenden Krystalle ohne Ordnung auf die größeren.

Die Ursache, warum bei langsamer Krystallisation die Theilchen des aufgelösten Körpers sich nicht überall, sondern hauptsächlich nur am Boden absetzen, liegt darin, dass, so wie sich ein Krystalltheilchen absetzt, die Auflösung an diesem Punkte leichter wird und emporsteigt, und ihr Raum von einem andern, gesättigtern Theil eingenommen wird, der ebenfalls einen Theil des aufgelösten Körpers absetzt und alsdann, dem vorhergehenden folgend, in die Höhe steigt. Darum erblickt man auch, wenn man quer durch eine im Krystallisiren



begriffene Flüssigkeit sieht, eine beständige Bewegung in derselben, und von der Spitze eines jeden Krystalls aus eine aufwärts steigende Strömung.

Ein großer Theil der Krystalle, welche aus Wasser anschießen, verbindet sich mit einer größern oder geringern Menge desselben; dieses Wasser geht in fester Gestalt in die Zusammensetzung der Krystalle ein. Dieses Wasser nennt man *Krystallwasser*. Manche Krystalle enthalten viel Wasser, z. B. Alaun, Glaubersalz u. s. w. Andere enthalten dagegen gar keines, wie z. B. schwefelsaures Kali, Kochsalz, Salpeter. Die Kraft, mit welcher dieses Wasser in Verbindung gehalten wird, ist sehr ungleich. Viele Körper verlieren es in der Luft in Folge der eigenen Tension des Wassers, wie weiter unten gezeigt werden soll, andere verlieren es erst durch Erhitzung, aber noch unter  $+ 100^{\circ}$ , noch andere behalten es beim Siedepunkte des Wassers und verlieren es erst bei  $+ 120^{\circ}$  oder  $+ 130^{\circ}$ . Einige verlieren es erst in noch höheren Temperaturen. Dabei kann es der Fall sein, dass, wenn ein Körper mehrere Atome Krystallwasser enthält, eins oder mehrere davon unter oder bei  $+ 100^{\circ}$  weggehen, aber die übrigen in der Verbindung zurückbleiben, bis er eine noch höhere Temperatur bekommt, in welcher dann die zurückgebliebenen weggehen, entweder alle zusammen, oder mit Zurücklassung von 1 Atom, welches im Allgemeinen mit größerer Kraft gebunden ist, als die übrigen, und deshalb zu seiner Austreibung eine höhere Temperatur, wie diese, erfordert. Dieser Umstand hat die Meinung veranlasst, dass ein Theil von dem mit dem Salze verbundenen Krystallwasser auf eine andere Weise darin gebunden sei, als das übrige, und in die Verbindung so eingetreten sei, als wenn es, so zu sagen, einen Theil der Basis ausmache, welche zur Sättigung der Säure erforderlich ist. Diese Meinung, ungeachtet sie keine richtige Vorstellung von der Ursache enthält, ist jedoch insofern nicht ohne Grund, als es gewöhnlich bei Salzen von schwächeren Basen der Fall ist, dass sie das Wasser bei einer höhern Temperatur zurückhalten, als Salze von stärkeren Basen, und dass die Ursache seiner stärkeren Zurückhaltung in jenen darin liegen kann, dass der durch eine schwächere Basis weniger neutralisirte Zustand der Säure dazu beiträgt, das Wasser stärker zurückhalten, denn wir wissen, dass sich sehr wenige

Säuren durch Einwirkung von Wärme von dem letzten Wasseratom befreien lassen. Es ist inzwischen keine allgemeine Regel, und viele Salze von schwächeren Basen verlieren ihr Wasser vollkommen unter  $+ 100^{\circ}$ . Ich komme übrigens bei der Lehre von den Salzen auf diesen Gegenstand wieder zurück. Manche Salze können sich mit verschiedenen Antheilen Wassers verbinden, nehmen dann aber auch verschiedene Gestalten an. Andere hingegen können sowohl mit, als ohne Wasser krystallisiren; die Grundgestalt ihrer Krystalle ist aber dann ebenfalls verschieden. Solcher ungleicher Gehalt an Krystallwasser bei einem und demselben Salze entsteht, wenn man die Auflösung derselben bei verschiedenen Temperaturen krystallisiren lässt. Manche Salze krystallisiren bei höherer Temperatur ohne Krystallwasser, bei niederer aber mit Wasser; so z. B. das schwefelsaure Natron und das Kochsalz. Ersteres krystallisirt bei  $+ 30^{\circ}$  ohne, und bei  $+ 10^{\circ}$  mit Krystallwasser; das Kochsalz nimmt bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser auf, dagegen eine bedeutende Menge bei  $- 10^{\circ}$ .

Alle Krystalle, welche aus Flüssigkeiten anschiefsen, enthalten aber, aufer dem Krystallwasser, noch etwas mechanisch eingeschlossene Mutterlauge, wodurch das krystallisirte Salz mehr oder weniger unrein wird, je nachdem die Mutterlauge mehr oder weniger fremde Beimengungen enthält. Hierauf gründet sich die Nothwendigkeit, die Salze durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren zu reinigen. Je größer ein Krystall ist, desto mehr Mutterlauge kann er in seinen Poren einschließen, und umgekehrt. Man hat es daher vortheilhaft gefunden, manche Substanzen, z. B. Salpeter, Alaun, Zucker u. dergl. m., durch schaelles Abkühlen und stetes Umrühren in kleinen Körnern anschiefsen zu lassen, die keine bedeutende Menge Mutterlauge einschließen können.

Gewisse Salze haben die Eigenschaft, dass sie bei schneller Erhitzung verknistern und umherspringen, was man *decrepitiren* nennt. Die Ursache davon ist, dass das mechanisch eingeschlossene Wasser Gasgestalt annimmt und die Krystalle zersprengt. Das Wasser, welches auf diese Weise fortgeht, ist sehr selten Krystallwasser, denn dieses reißt sich zuerst auf der Oberfläche los und hinterlässt hier hinlängliche Oeffnungen für das nachfolgende. Sehr wenige decrepitirende

Salze enthalten Krystallwasser, wiewohl es nicht an Beispielen von Salzen mit Krystallwasser fehlt, welche verknistern. Dergleichen sind z. B. das essigsaure Kupferoxyd, der krystallisirte Brechweinstein u. a. Bei einer Temperatur, welche noch nicht hinreichend ist, das mit dem Krystall chemisch gebundene Wasser zu befreien, nimmt das mechanisch eingeschlossene schon Gasgestalt an und zersprengt die Krystalle gewaltsam.

Die Benennung *Krystallwasser* ist übrigens wenig passend. Viele im Wasser aufgelöste Körper enthalten solches Wasser in großer Menge, selbst wenn sie nicht krystallisirt sind und in Pulverform niedergeschlagen werden, z. B. kohlensaure Talkerde und die meisten unlöslichen Erd- und Metallsalze; besser ist die Benennung: *chemisch-gebundenes Wasser*, ob sie gleich länger ist. Körper, welche Wasser chemisch binden können, sind deshalb nicht immer im Wasser löslich, wie dies der Fall mit den eben angeführten Salzen ist; andere hingegen können kein Wasser binden, werden aber leicht davon aufgelöst, wie z. B. Salpeter, Kochsalz u. m. a.

Gewisse Krystalle verlieren in trockener Luft nach und nach ihr chemisch gebundenes Wasser und werden entweder undurchsichtig, milchweifs, mit Beibehaltung ihrer Form, wenn sie weniger Wasser enthalten, oder zerfallen, wenn der Krystallwassergehalt sehr groß ist, zu einem weissen, undurchsichtigen Mehle, wie Glaubersalz, kohlensaures Natron u. m. a. Dies nennt man *verwittern*, *faticiren*. Wenn man solche Krystalle erhitzt, so schmelzen sie anfangs in ihrem Krystallwasser, trocknen aber dann während der Verdunstung des Wassers ein und schmelzen nachher erst bei dem zum Schmelzen des wasserfreien Salzes erforderlichen höhern Hitzegrad. Wenn man auf ein solches verwittertes Salz so viel Wasser gießt, als es zum Krystallwasser bedarf, so verbindet es sich damit und wird, nach längerer oder kürzerer Zeit, zu einer harten halbdurchsichtigen Masse. Das schwefelsaure Natron z. B. enthält auf 100 Theile 57 Theile Krystallwasser; lässt man es verwittern und mengt es dann nach diesem Verhältnisse mit Wasser, oder 2 Th. Salz mit 3 Th. Wasser, so erhält man nach kurzer Zeit eine feste Masse, wobei sich die Wärme des Wassers langsam entwickelt. Darauf gründet sich z. B. die Darstellung der Gyps-Figuren. Man erhitzt nämlich den Gyps so, dass er sein Krystallwasser verliert, pulvert ihn dann fein, rührt ihn

mit Wasser zu einem Brei und gießt diesen in die Formen, wo er nach einer Weile erhärtet, indem er Wasser chemisch bindet und die Masse lauwarm wird.

Verschiedene andere Körper, besonders solche, die eine so starke Anziehungskraft zum Wasser haben, dass sie schwer zum Krystallisiren gebracht werden können, besitzen die ganz entgegengesetzte Eigenschaft, in der Luft feucht zu werden, zu *deliquesciren*. Wenn die Verwitterung daher entsteht, dass das Krystallwasser in der trockenen Luft verdunstet, so rührt das Deliquesciren daher, dass das Salz, vermöge seiner Anziehungskraft zum Wasser, das der Luft beigemengte Wassergas als tropfbarflüssiges Wasser niederschlägt und sich darin löst.

Ein großer Theil der krystallisirten Mineralien, welche wir aus dem Schoofse der Erde hervorholen, bildet sich auf die Weise, dass Wasser, welches ihre Bestandtheile entweder aufgelöst, oder in der feinsten mechanischen Zertheilung zusammengeschlämmt enthält, ganz allmählig und tropfenweise darüber hinfließt, wobei sich jene Stoffe absetzen und bei ihrer langsamen Aneinanderhäufung regelmässige Krystallgestalten annehmen. In diesen Krystallen findet man daher, wie in den Salzen, sehr oft Krystallwasser. Wenn man Mineralien dieser Art in einer Retorte glüht, so geht dieses Wasser in Dämpfen über und kann in der Vorlage gesammelt werden. Fast alle Mineralien enthalten, wie die künstlich dargestellten Salze, eine Portion mechanisch eingeschlossenes Wasser, von  $\frac{1}{2}$  bis zu 1 Procent ihres Gewichts.

Manche Salze haben die Eigenschaft, oberhalb ihrer Auflösung, an den obersten Rändern der Gefäße, worin sie aufbewahrt werden, in Gestalt körniger Auswüchse anzuschiefen. Dies nennt man *effloresciren*. Die Salze, welche sich darin am meisten auszeichnen, sind saures schwefelsaures Kali, benzoesaures Ammoniak, kohlenensaures Natron, schwefelsaures Zink u. m. a. Die Efflorescenzen bilden sich auf die Weise, dass die Lösung an den Wänden des Gefäßes verdunstet und ein kleines Salzkorn hier anschießt; zwischen diesem Korne und dem Gefäße saugt sich dann wieder etwas wenig von der Lösung ein, welches abermals verdunstet und ein neues Korn neben dem ersten ansetzt. Zwischen denselben zieht sich nun immer mehr von der Lösung in die Höhe, und es bilden sich

immer neue Ansätze, so lange die auswachsende Efflorescenz ihre eigene Schwere ertragen kann. Eine leichte Art, schöne Efflorescenzen zu erhalten, ist, dass man in eine etwas concentrirte Lösung von saurem schwefelsauren Kali ein Stäbchen von Kiefern- oder Tannenholz stellt. Die Flüssigkeit saugt sich da in die, nach der Länge laufenden Fasern des Holzes ein, und fängt in kurzem an, am obern Ende desselben eine sehr schöne Vegetation zu bilden. Eben so findet man oft an alten Mauern kohlen-saures Natron in Gestalt eines ästigen Pilzes ausgewittert.

Man hat noch verschiedene andere Methoden, als die Verdunstung des Lösungsmittels, um aus einer Auflösung das Aufgelöste abzuscheiden. Man kann nämlich die Lösung mit einem andern Körper vermischen, der das Lösungsvermögen des Lösungsmittels vermindert. Setzt man z. B. zu einer gesättigten Lösung von Kochsalz in Wasser starke Salzsäure, so scheidet sich von dem Salze um so mehr ab, je mehr Säure man hinzufügt, und das Salz fällt in krystallinischen Körnern nieder. Vermischt man die Lösung eines in Alkohol unlöslichen Körpers in Wasser mit Alkohol, oder umgekehrt, so fällt das Aufgelöste nieder, und geschieht diese Vermischung mit kleinen Portionen nach einander und mit längeren Unterbrechungen, so kann man dadurch krystallisirende Körper regelmäsig angeschossen erhalten. Gießt man z. B. Alkohol auf eine Lösung in Wasser, ohne dass sie sich mit einander vermischen, und lässt man sie dann in völliger Ruhe in einem verschlossenen Gefäße stehen, so dringt der Alkohol langsam in das Wasser ein, und das Aufgelöste kann in regelmäsigem Krystallen daraus angeschossen erhalten werden. Dasselbe geschieht, wenn man eine solche Auflösung in Wasser in einem Gefäße mit enger Oeffnung neben einer flachen Schale mit starkem Alkohol unter eine Glasglocke stellt. Der Alkohol ist viel flüchtiger, als das Wasser, und die Luft in der Glocke füllt sich mit seinem Gas, welches von dem Wasser allmähig condensirt wird, und in demselben Verhältnisse scheidet sich das Aufgelöste in großen regelmäsigem Krystallen ab, wenn es von der Beschaffenheit ist, dass es krystallisiren kann. Dasselbe kann auch erreicht werden, wenn man eine warme Lösung in Wasser mit gleich warmem Alkohol vermischt, bis gerade zu dem Punkte, wo das Aufge-

löste sich abzuschneiden beginnen will, worauf man das Gemenge langsam erkalten lässt. Auch durch Auflösung fester Körper kann man zuweilen aus einer Flüssigkeit das darin bereits aufgelöste abscheiden. Dieser Methode bedient man sich z. B. bei der Bereitung der Seife. Man löst Kochsalz in der warmen Flüssigkeit auf, die die Seife aufgelöst enthält, und nach der Auflösung einer gewissen Quantität von Kochsalz hat sich die Seife abgeschieden, so dass sie auf der Flüssigkeit schwimmt, von der sie nach dem Erkalten und Erstarren abgenommen wird.

*Auflösung der Gase in Flüssigkeiten.* Nachdem ich im Vorhergehenden von der Lösung fester Körper gehandelt habe, werde ich noch einige Worte von der Vereinigung der Gase mit tropfbar-flüssigen Körpern anführen. Diese Vereinigung ist von doppelter Art; entweder saugt nämlich das Wasser bedeutend mehr, als sein eigenes Volumen, von dem Gase ein, und das Gas verliert einen grossen Theil seiner gebundenen Wärme, wodurch die Flüssigkeit mehr oder weniger erwärmt wird, oder das Wasser saugt nur ein gleiches Volumen Gas oder noch weniger ein, wobei die Wärme des Gases nicht frei wird. Im ersten Falle ist es eine wirkliche chemische Vereinigung, eine Verbindung des Gases mit Wasser; so wird z. B. Chlorwasserstoffsäuregas oder Ammoniakgas im Wasser gelöst. Im letztern Falle hat man es betrachtet als ein mechanisches Einschleiben des Gases in die Poren des Wassers, die es, wie jeden unausgefüllten Raum, nach und nach durchdringe. In diesem Falle befinden sich das Kohlensäuregas, Sauerstoffgas, Stickgas, Wasserstoffgas, und die meisten übrigen Gasarten.

Ob wirklich in der Art, wie diese ungleich löslichen Gasarten von Wasser aufgenommen werden, eine innere Verschiedenheit stattfindet, ist uns unbekannt, und wir müssen es unausgemacht lassen, ob nicht etwa in Hinsicht der verschiedenen Grade ihrer Löslichkeit ungefähr ein ähnlicher Unterschied stattfindet, wie bei den festen Körpern, von welchen manche in grosser Menge, andere nur in geringerer Menge vom Wasser aufgenommen werden. Dalton glaubte ein bestimmtes Verhältniss aufgefunden zu haben, in welchem die Gasarten von dünnflüssigen Liquidis aufgenommen würden, welchen er sämmtlich ein gleiches Absorptionsvermögen zuschrieb. Dieses Ver-

hältniss betrug, nach seiner Meinung, entweder ein gleiches Volumen mit der Flüssigkeit, oder  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{27}$ ,  $\frac{1}{64}$ ,  $\frac{1}{125}$  von dem Volumen derselben, welche Zahlen die Cubikzahlen von  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{5}$  sind. Die Ursache davon konnte er, seinem eigenen Geständnisse nach, nicht einsehen, wollte aber doch diese Verhältnisse durch Versuche wirklich aufgefunden haben. Spätere Untersuchungen haben jedoch dargethan, dass diese Angaben mit der Erfahrung nicht übereinstimmen.

Die besten und fast einzigen Versuche von wahrhaft wissenschaftlichem Werthe, welche wir über das Einsaugen der Gase in Flüssigkeiten besitzen, sind die, welche Saussure d. J. angestellt hat. Er fand, dass Dalton sich geirrt habe, und es ist, nach seinen Versuchen, höchst wahrscheinlich, dass das Einsaugen der Gasarten von Wasser eine ganz analoge Erscheinung mit der Absorption derselben von porösen festen Körpern (z. B. Kohle) sei. Saussure bediente sich zu seinen Versuchen eines luftfreien Wassers und fand, dass die Luft durch ein, mehrere Stunden lang fortgesetztes Kochen, zwar nicht absolut, aber doch fast gänzlich daraus vertrieben werden könne. Dasselbe geschieht auch bei anderen Flüssigkeiten, wiewohl die Luft insofern weniger vollkommen aus ihnen vertrieben wird, als sie bei verhältnissmäsig niedriger Temperatur kochen, so dass Alkohol und Aether weniger von der Luft befreit werden können, als das Wasser. Auch unter der Luftpumpe lässt sich die Luft ausziehen, doch weniger vollkommen, als durch Kochen.

Saussure befreiete mehrere Flüssigkeiten so vollkommen als möglich von der Luft und untersuchte dann ihr Vermögen, verschiedene Gasarten einzusaugen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, welche von der Voraussetzung ausgeht, dass 100 Volumina oder Mafstheile der Flüssigkeit angewandt worden sind; die leeren Stellen deuten an, dass hier keine Versuche angestellt worden sind.

Absorbirte Gasarten.	Wasser.	Gesättigte Lösung v. Kochsalz.	Alkohol.	Bergnaphtha.	Lavendelöl.	Baumöl.
Schwefligsäuregas	4378,0	—	11577,0	—	—	—
Schwefelwasserstoffgas	253,0	—	606,0	—	—	—
Kohlensäuregas	106,0	67,0	186,0	169	191	151
Stickoxydulgas	76,0	29,0	153,0	254	275	150
Oelbildendes Gas	15,5	10,0	127,0	261	209	122
Sauerstoffgas	6,5	—	16,25	—	—	—
Kohlenoxydgas	6,2	5,3	14,5	20	15,6	14,2
Wasserstoffgas	4,6	—	5,1	—	—	—
Stickgas	4,2	—	4,2	—	—	—

Aus diesen Untersuchungen ersehen wir, dass die Capacität der verschiedenen Flüssigkeiten für ein und dasselbe Gas verschieden ist, und dass dieselben nicht, wie Dalton glaubte, einerlei Einsaugungs-Vermögen besitzen. Ebenso wenig sind die Mengen der verschiedenen Gasarten, welche von den verschiedenen Flüssigkeiten eingesogen werden, unter einander proportional. Hieraus scheint also zu folgen, dass die Zusammensetzung einer Flüssigkeit auf ihr Absorptions-Vermögen einen wesentlichen Einfluss habe, welcher entweder in der Verschiedenheit der Verwandtschaften, oder in der verschiedenen Gestalt der kleinsten Theilchen und der daraus entstehenden Verschiedenheit ihrer Zwischenräume, in welche die Gase sich eindringen und zusammengedrückt werden, seinen Grund haben möchte. Wasser, worin Kochsalz aufgelöst ist, hat einen großen Theil seines Vermögens, Gasarten einzusaugen, verloren, und dies ist, wie wir weiter unten sehen werden, verschieden, je nachdem verschiedenartige Salze im Wasser aufgelöst sind. Sehr wenige Ausnahmen abgerechnet, ist es der Fall, dass je leichtlöslicher ein Salz ist, und je mehr sich also davon in ein gegebenes Volumen Wasser eindringen kann, das Vermögen des Wassers, Gas einzusaugen, desto mehr vermindert wird, so dass dieses Einsaugungs-Vermögen in demselben Ver-



hältnisse abnimmt, als das specifische Gewicht der Lösung zunimmt.

Zähe und breiartige Flüssigkeiten saugen nicht weniger Gas, als dünnflüssige, ein, allein die Einsaugung geht deshalb langsam von statten, weil sich das Gas langsamer durch die ganze Masse gleichförmig verbreitet. Im Allgemeinen hat ein Liquidum desto größere Capacität für Gase, je geringer sein specifisches Gewicht ist, daher es den Anschein gewinnt, als beruhe das Einsaugungs-Vermögen einzig und allein auf der Porosität der Flüssigkeit, die bei leichteren weit größer sein muss, als bei schwereren Flüssigkeiten. Da das Einsaugungs-Vermögen der Flüssigkeiten vermindert wird, wenn feste Körper in ihnen aufgelöst sind, so scheint es, als ob diese festen Körper die Poren ausfüllten, in welche sich sonst die Gasarten eindringen würden. Daraus könnte man wieder den Schluss ziehen, dass das Einsaugen der Gase und die Auflösung fester Körper, ihrem innern Verlaufe nach, eine und dieselbe Naturerscheinung sei, und dass der Unterschied nur darin liege, dass die einen feste Gestalt aus der Auflösung anzunehmen, die anderen aber in Gasgestalt aus ihr zu entweichen streben.

Was das relative Einsaugungs-Vermögen der verschiedenen Flüssigkeiten anbelangt, so fand Saussure, dass die Kohlensäure von folgenden Flüssigkeiten in den beigefügten Verhältnissen absorbirt wird:

Namen der Flüssigkeiten.	Spec. Gewicht.	Ein Volumen der Flüssigkeit nimmt den Procenten nach Kohlen- säure auf.	100 Theile der Auflösung im Wasser enthalten:
Alkohol	0,803	260	
Aether	0,727	217	
Lavendelöl	0,88	191	
Thymianöl	0,89	188	
Weingeist	0,84	187	
Bergnaphtha	0,784	169	
Terpenthinöl	0,86	166	
Leinöl	0,94	156	
Baumöl	0,915	151	
Wasser	1,000	106	
Salmiak	1,078	75	27,53 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Arabisches Gummi	1,092	75	25 Gummi.
Zucker	1,104	72	25 Zucker.
Alaun	1,047	70	9,14 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Schwefelsaures Kali	1,077	62	9,42 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Chlorkalium	1,168	61	26 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Schwefelsaures Natron	1,050	58	11,14 geglühtes Salz, gesätt. Auflös.
Salpetersaures Kali	1,139	57	20,6 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
— Natron	1,206	45	26,4 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Schwefelsäure	1,840	45	
Weinsäure	1,285	41	53,37 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Chlornatrium	1,212	32,9	29 Salz, gesätt. Auflös.
Chlorcalcium	1,402	26,1	40,2 geglühtes Salz, gesätt. Auflös.

In einer verkorkten Flasche wird, nach Dalton's Ansichten, das Verhältniss der uneingesogenen und des in das Wasser eingegangenen Gases nicht verändert, die Temperatur mag wechseln, wie sie will, sobald sie nicht unter  $0^{\circ}$  fällt und nicht über  $+100^{\circ}$  steigt. Hieraus folgt, dass jedes Gas nur durch den Druck im Wasser zurückgehalten wird, welchen dieselbe Gasart auf die Oberfläche des Wassers ausübt, und dass kein anderes Gas in dieser Hinsicht einen fortdauernden Einfluss darauf hat. Wird die auf die Oberfläche des Wassers drückende Masse des Gases unter Beibehaltung desselben Volumens vermehrt, so nimmt auch die Masse des eingesogenen Gases in demselben Verhältnisse zu. Wenn z. B. in einer Compressions-Maschine Wasser mit seinem dreifachen Volumen Kohlensäuregas vereinigt wird, so ist das Gas in der Maschine zu einem dreimal geringern Volumen zusammengedrückt, als es vorher einnahm, so dass das Wasser, im Verhältniss der Dichtigkeit des über seiner Oberfläche stehenden Gases, dennoch nicht mehr als ein gleiches Volumen Kohlensäuregas aufgenommen hat.

Wenn Wasser, das mit einer Gasart, z. B. mit Sauerstoffgas, imprägnirt ist, mit einem andern Gase umgeschüttelt wird, zu welchem jene Gasart eine chemische Anziehungskraft besitzt, z. B. mit Stickoxydgas, so saugt es mehr davon ein, als es sonst aufgenommen haben würde.

Wenn Wasser, welches mit einem Gase imprägnirt ist, mit einem andern, zu welchem jenes keine chemische Anziehungskraft hat, umgeschüttelt wird, so treibt das letztere einen Theil des aufgenommenen Gases aus. Die Menge des ausgetriebenen Gases richtet sich nach der verschiedenen Löslichkeit desselben im Wasser; ein wenig lösliches Gas treibt grofse Quantitäten eines stark löslichen aus und umgekehrt; ein sehr lösliches Gas wird in grofser Menge absorbirt, während von dem minder löslichen eine geringe Menge ausgetrieben wird. Wenn z. B. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser mit Stickgas umgeschüttelt wird, so nimmt das Wasser nur einen sehr geringen Theil von diesem auf, verliert aber sehr viel von seinem Kohlensäuregas; ist das Wasser hingegen mit Stickgas gesättigt und wird mit Kohlensäuregas umgeschüttelt, so saugt es eine grofse Menge von diesem ein, während von dem Stickgase nur wenig ausgetrieben wird, und dies erreicht seine

volle Höhe, wenn das Gasgemenge über dem Wasser mit dem im Wasser in ein gewisses Gleichgewicht gekommen ist, welches theils vom ungleichen Absorptions-Vermögen des Wassers gegen die beiden Gasarten, theils von den Verhältnissen, in welchen diese mit einander gemengt sind, abhängig ist.

Bei Untersuchung des Verhaltens der Gase zum Wasser findet man einen Umstand, welcher keine Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, nämlich, dass das Gas, womit das Wasser in Berührung kommt, durch Einmischung von Wassergas stets ein gemengtes Gas wird, und dass folglich, wenn die Temperatur erhöht wird, das Verhältniss, in welchem das Gas vom Wasser absorbirt wird, durch Beimischung größerer Mengen Wassergases verändert wird. In einem verschlossenen Gefäße, in welchem der Druck die Tension des Wassers verhindert, sich proportional mit der Temperatur zu vermehren, wird der Unterschied von dem Volumen eines Gases, welches das Wasser bei einer niedrigen Temperatur aufgenommen hat, weniger bedeutend, aber immer bemerkbar. In ausdehnbaren Gefäßen dagegen, in welchen das Wassergas Raum hat, sich auszudehnen, wird die Menge des absorbirten Gases in einem zunehmenden Verhältnisse mit der Temperatur in dem Grade vermindert, als es eben sowohl innerhalb als über dem Wasser mit Wassergas vermengt wird. Wird deshalb ein Wasser, welches z. B. mit Kohlensäuregas gesättigt ist, in einem Gasentwicklungsapparate (in welchem das über dem Wasser stehende Gas ebenfalls Kohlensäuregas ist), erhitzt und das Gas aufgefangen, so entweicht für jeden Grad, um welchen die Wärme des Wassers erhöht wird, mehr Kohlensäuregas, als der Ausdehnung des Gases durch die erhöhte Temperatur entspricht, und ist das Wasser dem Kochpunkte nahe gekommen, so ist schon das meiste Gas entwichen. Das Wasser ist indess nun ebenso wie zuvor mit Gas gesättigt, aber ein Gemenge von viel Wassergas mit sehr wenig Kohlensäuregas ersetzt nun das Kohlensäuregas. Wird das Erhitzen bis zum Kochen fortgesetzt, so führt endlich das Wassergas das Kohlensäuregas vollständig mit fort, und das Wasser enthält dann nur Wassergas. Die Capacität des Wassers für sein eigenes Gas ist unbekannt und schwer auszumitteln; dass es aber dasselbe in seine Zwischenräume wie andere Gase aufnimmt, geht daraus hervor, dass im entgegengesetzten Falle die Wirkung

einer erhöhten Temperatur auf ein gashaltiges Wasser keine andere sein würde, als die, so viel Gas auszujagen, als dem durch die Wärme vergrößerten Volumen des Gases entspricht; in Folge dessen ein Wasser, welches 100 Cubikzoll Kohlensäuregas bei 0° enthält, bei + 100° 37½ Cubikzoll, bei 100° gemessen (oder 27¼ Cubikzoll, bei 0° gemessen) abgegeben und das Uebrige in der Flüssigkeit zurückgelassen haben würde.

Das Wasser kann ebenso wenig gleiche Mengen von zwei gemengten Gasarten aufnehmen, als wenn es mit jeder für sich umgeschüttelt wird; vielmehr beruht die Capacität desselben für Gasmenge einzig und allein auf den verschiedenen Graden von Löslichkeit der Gase im Wasser und auf dem Verhältnisse, in welchem sie gemengt sind; ehe sie mit der Oberfläche des Wassers in Berührung kommen. Wenn man sich vorstellt, dass Wasser mit einem Gemenge in Berührung kommt, welches aus zwei Gasarten von gleicher Löslichkeit und gleichem Volumen besteht, so wird das Wasser von jedem dieser Gase halb so viel aufnehmen, als es von einem derselben allein aufgenommen haben würde, also von beiden zusammen ein ebenso großes Volumen, als sonst von einem einzigen derselben. Sind aber die Volumina der Gase verschieden, so bleiben auch die relativen Volumina der eingesogenen Gase hiernach proportional. War das eine dieser Gase doppelt so löslich, als das andere, so wird das Wasser von jenem nur  $\frac{2}{3}$ , von diesem aber nur  $\frac{1}{3}$  der vollen Quantität einsaugen; und waren ungleiche Volumina der Gasarten mit einander gemengt, so werden die eingesogenen Mengen derselben ihrem relativen Volumen proportional sein.

Kommt das Wasser mit mehr als zwei Gasarten in Berührung, so treten dieselben Gesetze ein; nur wird die Berechnung der relativen Verhältnisse der Gasmengen, welche von jedem Gase aufgenommen werden, verwickelter.

Alle Quellwasser, mit Ausnahme derjenigen, welche Schwefelwasserstoff oder Eisen enthalten, alle fließende Wasser, Meerwasser, Regen- und destillirtes Wasser enthalten eine gewisse Menge atmosphärischer Luft, welche nach Saussure 5 bis 5¼ Procent vom Volumen des Wassers ausmacht, und in welchem verhältnissmäßig mehr Sauerstoff-, als Stickgas, im Vergleich gegen die gewöhnliche atmosphärische Luft, ent-

halten ist, weil das Sauerstoffgas im Wasser leichter löslich ist, als das Stickgas. Nach Gay-Lussac und Humboldt enthält die atmosphärische Luft, welche durch das Kochen aus dem Wasser getrieben wird, von 31 bis 32,8 Procent Sauerstoffgas, so dass das Wasser 1,6 Procent seines Volumens Sauerstoffgas und 3,4 Procent Stickgas enthält. Stillstehende Wasser hingegen und solche, die man längere Zeit in Holzgefäßen aufbewahrt, enthalten kein Sauerstoffgas, weil dasselbe, in dem Verhältnisse, wie es das Wasser einsaugt, von den darin faulenden Stoffen immer wieder verzehrt wird. Dagegen hat solches Wasser seinen vollen Gehalt an Stickgas, und wenn man es mit atmosphärischer Luft umschüttelt, so nimmt es aus dieser blofs das Sauerstoffgas auf, welches vollkommen absorbiert und gebunden wird, wenn man das Schütteln lange genug fortsetzt.

### Wasserstoffsuperoxyd.

Der Wasserstoff kann noch einmal so viel Sauerstoff, als womit er, im Wasser verbunden ist, aufnehmen und bildet damit ein Superoxyd, welches 1818 von Thénard entdeckt worden ist, und dessen merkwürdige Eigenschaften viel Aufklärung über verschiedene wichtige Gegenstände der chemischen Theorie zu versprechen scheinen. Man erhält dasselbe, nach Thénard's Vorschrift, auf folgende Weise:

Bariumsuperoxyd\*), welches von allen fremdartigen Beimengungen so rein wie möglich sein muss, wird in einem Mörser mit Wasser übergossen und damit zusammengerieben; es verbindet sich dabei mit dem Wasser und zerfällt zu einem weissen Pulver. Man bringt dasselbe hierauf in kleinen Portionen in ein Gemisch von 1 Theil Chlorwasserstoffsäure mit 3 Th. Wasser, worin es sich auflöst, ohne dass irgend etwas Gasförmiges dabei entwickelt wird. Sobald die Säure damit

---

\*) Dieses Bariumsuperoxyd wird so bereitet, dass man reine salpetersaure Baryterde in einer Retorte von ächtem Porcellan brennt, dann die Erde herausnimmt und von neuem in einer Porcellanröhre erhitzt, durch welche wasser- und kohlenstoffsaures Sauerstoffgas geleitet wird.

gesättigt ist, setzt man verdünnte Schwefelsäure in kleinen Mengen so lange zu, bis die Baryterde wieder ausgeschieden ist, worauf die dann in Freiheit gesetzte Säure wieder mit Superoxyd gesättigt und die Baryterde abermals durch verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Man filtrirt nunmehr die Flüssigkeit durch Papier und wäscht das auf dem Filtrum Zurückbleibende mit ein wenig kaltem Wasser aus. Das, was hierbei noch auf dem Filtrum bleibt, wird vom Papier abgenommen, mit mehr Wasser versetzt und wieder abfiltrirt und die dabei durchgegangene Flüssigkeit beim fernern Verlaufe der Arbeit als Waschwasser gebraucht.

Die zuerst abfiltrirte saure Flüssigkeit wird nun mit 2 bis 3 Procent, vom Gewicht der angewandten Salzsäure, Phosphorsäure vermischt und aufs neue mit Bariumsuperoxyd vollkommen gesättigt. Der Zusatz von Phosphorsäure, welche von dem Bariumsuperoxyd in Gestalt von basischer phosphorsaure Baryterde wieder ausgefällt wird, hat zum Zweck, auch die letzten Spuren von Eisen und Mangan, welche die Flüssigkeit enthält, als basische phosphorsaure Salze auszufällen, weil diese sonst bei der Concentrirung der Flüssigkeit, wie ich weiter unten zeigen werde, die Zersetzung des Superoxyds veranlassen würden. Hierauf wird die Baryterde wieder mit Schwefelsäure gefällt und auf diese Weise die Arbeit, durch abwechselndes Sättigen, Niederschlagen und Filtriren, 3 bis 6 und mehrere Male wiederholt, so lange, bis die Flüssigkeit ihr 50faches Volumen Sauerstoff aufgenommen hat. Setzt man sie noch länger fort, so verliert man mehr dabei, als man gewinnt, weil das Sauerstoffgas mit Aufbrausen zu entweichen anfängt\*).

Ehe Thénard die Wirkung der Phosphorsäure hierbei entdeckt hatte, gab er folgende Vorschrift für die Bereitung des Superoxyds: die salzsaure Flüssigkeit wird abermals mit Bariumsuperoxyd gesättigt, sodann der vollständigen Sättigung

\*) Man kann die Menge des Sauerstoffgases in der Auflösung ausmitteln, wenn man ein kleines Maß davon über Quecksilber in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre füllt, und dann ein wenig Braunstein hineinbringt, wo sodann das Sauerstoffgas sich mit Brausen entwickelt, und der Raum, den es einnimmt, mit dem Maße der vorher eingelassenen Flüssigkeit verglichen werden kann. Thénard schreibt jedoch vor, dass letztere vorher verdünnt werden soll.

wegen noch mit Barytwasser vermischt und hierauf in Schnee oder Eis gestellt. Dabei schlägt sich etwas Kieselerde, welche durch die Säure aus dem Bariumsuperoxyd aufgelöst worden ist, so wie eine geringe Menge Eisen- und Manganoxyd nieder. Man filtrirt nunmehr die Flüssigkeit durch Leinwand, und drückt das, was im Sehtuche zurückgeblieben ist, aus. Dies muss mit der größten Schnelligkeit geschehen, weil sonst das Sauerstoffgas durch die Berührung mit den niedergeschlagenen Oxyden ausgeschieden zu werden, und mit schwachem Aufbrausen zu entweichen anfängt. Während dessen muss die Flüssigkeit eiskalt erhalten und, wenn sich nach dem Filtriren noch ein neuer Antheil von Oxyd aus derselben ausscheidet, sogleich wieder durchgeseiht werden. Am besten ist es, sich dazu mehrerer Filtra auf einmal zu bedienen, um das Filtriren desto schneller zu beendigen, dann aber die Filtra mit den Rückständen zusammen in ein leinenes Tuch zu legen, und das darin zurückgebliebene Liquidum auszupressen. War viel Manganoxyd darin anwesend, so erhitzt sich dasselbe dabei dergestalt, dass man es beim Auspressen kaum in den Händen halten kann.

Die Baryterde wird darauf mittelst verdünnter Schwefelsäure aus der Flüssigkeit niedergeschlagen, diese aber dabei stets mit Eis umgeben erhalten. Hierauf wird derselben schwefelsaures Silberoxyd zugesetzt, das aber weder metallisches Silber, noch freies Silberoxyd enthalten darf; hier verbindet sich das Chlor der Chlorwasserstoffsäure mit dem Silber des Silberoxyds, und die Schwefelsäure wird in der Flüssigkeit frei. Sobald alle Chlorwasserstoffsäure abgeschieden ist, klärt sich die Flüssigkeit, die vorher trübe war, und wird nun schnell abgegossen. Sollte aber etwas schwefelsaures Silberoxyd im Ueberschusse zugesetzt sein, so muss das Silberoxyd wieder sorgfältig mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen werden.

Die Flüssigkeit wird nun wieder filtrirt, und sobald sie völlig klar ist und, weder Silber noch Chlorwasserstoffsäure mehr enthält, in einem eiskalten Mörser mit Baryterdehyd zusammengerieben, welches in kleinen Mengen so lange zugesetzt wird, bis die Schwefelsäure beinahe gesättigt ist. Sobald die Flüssigkeit auf Lackmuspapier nur noch unbedeutend sauer reagirt, wird sie abermals filtrirt und der Niederschlag



ausgepresst, der kleine Ueberschuss an Schwefelsäure, welcher dabei in der Flüssigkeit bleibt, trägt wesentlich dazu bei, dass sich die Bestandtheile des Superoxyds während der Concentration verbunden erhalten. Will man ihn daraus wegnehmen so kann dies durch eine genau abgepasste Zumischung von Barytwasser geschehen.

Die filtrirte Flüssigkeit wird nun im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedunstet, wobei man ganz nach Leslie's Methode der Eisbildung verfährt. Das Wasser ist flüchtiger, als das Superoxyd, welches durch die Verdunstung zunehmend concentrirt wird. Dabei muss die Schwefelsäure unter dem Recipienten von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden, weil sonst ihre Oberfläche mit Wasser gesättigt wird und kein Wassergas mehr verschluckt. Wenn nach einer gewissen Dauer der Verdunstung ein Brausen in der Flüssigkeit entsteht, muss dieselbe sogleich herausgenommen und, wenn sie sich warm anfühlt, im Eise abgekühlt werden. Man findet dann gewöhnlich einige Flocken eines fremden Stoffes darin, von welchen das Gas aufsteigt, und wodurch die Flüssigkeit sich gewöhnlich erwärmt und gänzlich zerlegt werden würde, wenn man diese Flocken nicht daraus entfernte. Man zieht daher das klare Liquidum von diesen ab, die oft nicht einmal wägbare sind, und bringt es von neuem in den luftleeren Raum, um die Abdunstung fortzusetzen. Gegen das Ende steigen dicke Blasen auf, die schwer zerplatzen, und man sollte glauben, dass viel Sauerstoffgas dabei entwiche; allein es zeigt sich, dass dessen ungeachtet das Quecksilber in der Probe binnen 24 Stunden kaum merklich steigt. Zuletzt bleibt wasserfreies oder doch beinahe wasserfreies Wasserstoffsperoxyd zurück.

Pelouze hat diese Darstellungsweise des Wasserstoffsperoxyds späterhin bedeutend abgekürzt. Er wendet nämlich zur Zersetzung des Bariumsperoxyds verdünnte Fluorwasserstoffsäure (oder auch Kieselfluorwasserstoffsäure) statt Chlorwasserstoffsäure an, wodurch sich die Baryterde mit der Säure sogleich als unlösliches Fluorbarium abscheidet und bloß Wasserstoffsperoxyd im Wasser gelöst bleibt. Nachdem man, unter steter Abkühlung der Flüssigkeit, eine hinreichende Menge Säure mit Bariumsperoxyd gesättigt hat, filtrirt man das entstandene, noch verdünnte Wasserstoffsperoxyd vom Fluorbarium ab und concentrirt es unter der Luftpumpe.

Das Wasserstoffsperoxyd ist eine syrupdicke, farblose Flüssigkeit. Es ist schwerer als Wasser; sein spec. Gewicht ist 1,452. Es gefriert noch nicht bei  $-30^{\circ}$ . Es besitzt einen eigenthümlichen, widrigen Geschmack, nicht unähnlich dem der Bleichflüssigkeit. Auf der Haut erzeugt es nach wenigen Augenblicken einen weissen Fleck und erregt eine stechende Empfindung, die aber beide nach einigen Stunden wieder gänzlich verschwinden. Es bleicht und zerstört alle Pflanzenfarben. Im Allgemeinen ist seine Wirkung so heftig, dass sie nicht gut beobachtet werden kann, wenn man es nicht mit einigen Maftheilen Wassers verdünnt.

Wirft man gepulvertes Mangansperoxyd in das Wasserstoffsperoxyd, oder kocht man es, so entwickelt es sein 475faches Volumen Sauerstoffgas, das Volumen beider bei  $+14^{\circ}$  Temperatur und 76 Centimeter Barometerhöhe gemessen. Es besteht aus einem Atom oder Volumen Sauerstoff und einem Volumen Wasserstoff. Sein Atom, das man mit  $\text{H}$  bezeichnen kann, wiegt 212,48. In 100 Theilen besteht es aus 5,87 Th. Wasserstoff und 94,13 Th. Sauerstoff.

Die ausgezeichnetste seiner Eigenschaften ist, dass es bei Berührung mit verschiedenen festen, besonders pulverförmigen Körpern, vorzüglich aber mit den Metallen: Gold, Platin, Palladium, Silber, Quecksilber oder deren Oxyden, oder auch, wie wir eben schon sahen, bei der Berührung mit Superoxyden anderer Metalle, mit vieler Heftigkeit in Sauerstoffgas und Wasser zerlegt wird. Ist die Flüssigkeit verdünnt, so entsteht durch das Entweichen des Sauerstoffgases ein starkes Aufbrausen, und das Gemisch wird warm, oft so, dass man es nicht mehr in der Hand halten kann. War das Wasserstoffsperoxyd concentrirt, und lässt man einen Tropfen davon auf einen jener Körper in Pulvergestalt fallen, so geschieht die Zersetzung mit einer Explosion, und man sieht im Dunkeln einen schwachen Feuerschein. Bedient man sich hierzu, anstatt der fein zertheilten edlen Metalle selbst, ihrer Oxyde, so ist die Explosion noch weit stärker; das Metall wird reducirt und sein Sauerstoff entweicht zugleich mit dem Sauerstoff des Wasserstoffsperoxyds. Dies geschieht selbst dann, wenn das letztere mit Wasser verdünnt ist und folglich durch die Zerlegung keine so hohe Temperatur hervorgebracht wird, dass

man annehmen könnte, das Metalloxyd sei dadurch zu Metall reducirt worden.

War das Superoxyd sehr mit Wasser verdünnt, so werden die Oxyde so zerlegt, dass ein Theil des Sauerstoffs entweicht und eine niedrigere Oxydationsstufe zurückbleibt. Thénard hat solche niedrigere Oxydationsstufen von Gold und Silber erhalten, die bisher unbekannt gewesen zu sein scheinen.

Leicht oxydirbare Metalle, deren Oxyde Säuren bilden, veranlassen ebenfalls eine Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds; allein der Sauerstoff des letztern geht dann nicht fort, sondern verbindet sich mit dem Metalle, welches er zur Säure oxydirt. Dies ist der Fall mit Selen, Arsenik, Wolfram und Molybdän. Die zwei ersteren oxydiren sich unter Erscheinung von Feuer, wenn das Superoxyd nicht zu sehr verdünnt ist. — Dagegen wird das Superoxyd von solchen Metallen oder ihren Oxyden nicht verändert, deren Oxyde Salzbasen bilden.

Einige thierische Stoffe wirken auf dieselbe Weise auf das Superoxyd, wie die edlen Metalle, z. B. der Faserstoff des Bluts, welcher das Sauerstoffgas daraus austreibt, während das Eiweiss das Superoxyd unverändert lässt.

Ein geringer Gehalt von Säure schützt das Wasserstoffsuperoxyd, wie ich schon oben erwähnte, vor der Zerlegung; wogegen Auflösungen der Alkalien dieselbe auf eine so ganz ausgezeichnete Weise beschleunigen, dass das Superoxyd selbst durch die bloße Berührung mit Glas, und ohne einen andern Zusatz, die Flaschen zersprengt, worin es eingeschlossen ist. Dagegen kann man es mit Säure gemischt aufbewahren, wenn man es in einer niedrigen Temperatur hält, und gewisse Säuren, zu welchen die Fluorwasserstoff- und Phosphorsäure gehören, haben die Eigenschaft, dasselbe in verdünntem Zustande, und sogar wenn es bis zum Kochen erhitzt wird, zu bewahren.

Dies sind die Hauptsachen, welche wir durch Thénard's sehr interessante Versuche über diesen Körper bis jetzt kennen. Thénard glaubte anfänglich, dass die Säuren, womit das Bariumsuperoxyd zerlegt wird, überoxydirt würden, und bemühte sich, diese überoxydirten Säuren kennen zu lernen. Allein da er niemals eine Vermehrung des Sauerstoffs der angewandten Säuren in irgend einem Verhältnisse auffinden, auch ebenso wenig einen Unterschied zwischen

den Salzen dieser vermeintlich überoxydirten Säuren und den Salzen der gewöhnlichen Säuren entdecken konnte, so fing er an, zu untersuchen, ob nicht der Sauerstoff vom Wasser aufgenommen werde, und es gelang ihm endlich, nach einer Reihe von mühsamen und kostbaren Versuchen, das Wasserstoffsuperoxyd für sich darzustellen und dessen Natur zu bestimmen.

Ich habe bis hierher blofs Thatsachen angeführt, ohne eine Erklärung oder Meinung darüber beizufügen, und werde nunmehr versuchen, diese Thatsachen, so weit es bis jetzt möglich ist, unter eine allgemeine Ansicht zusammenzustellen.

Das Superoxyd des Bariums ist eins von den wenigen Superoxyden, welches sich mit Wasser verbinden lässt; und zwar nimmt dasselbe eine solche Menge davon auf, dass der Sauerstoff des Wassers dem überschüssigen Sauerstoff des Superoxyds gleich ist. Die starke Verwandtschaft der Baryterde zu den Säuren macht, dass jene in Berührung mit diesen sich sowohl vom Wasser, als auch von ihrem überschüssigen Sauerstoffe losreißt, welche beide in dem Augenblicke, wo diese Trennung geschieht, schon verbunden sind, in dieser Verbindung bleiben und das Superoxyd des Wasserstoffs bilden. Eben dasselbe würde auch natürlicherweise bei jedem andern Superoxyde eintreten, welches Wasser enthält; allein bei wasserfreien Superoxyden tritt diese Erscheinung nicht ein, sondern bei deren Zerlegung durch Säuren entweicht entweder der Sauerstoff in Gasgestalt, oder verbindet sich mit den Bestandtheilen der Säure, wenn diese Verwandtschaft zu ihm haben. — Die Behandlung des Bariumsuperoxyds mit Schwefelsäure würde das Verfahren bedeutend abkürzen; allein Thénard fand, dass in diesem Falle der Sauerstoff größtentheils in Gasgestalt entweicht, und daher rührt der weite Umweg, den man bei Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds einschlagen muss. Die Chlorwasserstoffsäure durch Silberoxyd auszuschcheiden, geht ebenso wenig an, weil das Wasserstoffsuperoxyd vom Silberoxyd zerlegt wird.

Die Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds, in Berührung mit edlen Metallen oder deren Oxyden, unter Wärmeentwicklung, in Wasser und Sauerstoff zerlegt zu werden, und zugleich diese Oxyde zu Metall zu reduciren, ist eine Erscheinung, welche wir bis jetzt noch nicht erklären können. Wir

sehen hier keine chemische Verwandtschaft wirken, vielmehr umgekehrt eine schon bestehende chemische Verbindung aufgehoben, und dabei die Temperatur mitunter bis zum Ausbruche von Feuer sich erhöhen. Thénard hat die Vermuthung geäußert, dass diese Wirkung elektrisch sein könne. Diese Muthmaßung wird zwar durch unsere bisherigen Kenntnisse von der Elektrizität nicht gerechtfertigt, gleichwohl aber dadurch bekräftigt, dass alle diejenigen Körper, welche bei Berührung des Wasserstoffsperoxyds dieses letztere zerlegen, sich in der elektrischen Reihe gegen das Wasser elektropositiv verhalten; dagegen bleibt das Superoxyd in Berührung mit solchen Körpern unverändert, welche gegen das Wasser elektronegativ oder indifferent sind. — Wenn man der Flüssigkeit, welche das Wasserstoffsperoxyd enthält, eine lösliche Säure beimengt, so tritt die Flüssigkeit dadurch zur Klasse der elektronegativen Körper über und geräth in eine elektrische Indifferenz, oder nimmt wenigstens einen bedeutend geringern elektrischen Gegensatz gegen feste elektronegative Körper an, und das Wasserstoffsperoxyd erhält sich dabei unzerlegt. Vermischt man aber die Flüssigkeit mit einem darin löslichen alkalischen Stoffe, so geht sie dadurch zur Klasse der elektropositiven Körper über, der elektrische Gegensatz zwischen ihr und den mit ihr in Berührung stehenden, mehr oder weniger elektronegativen Körpern wird verstärkt und das Superoxyd nunmehr mit Hefigkeit zerlegt, und zwar selbst durch solche Körper, die so wenig ausgezeichnet elektronegativ sind, dass sie auf das reine Superoxyd wenig wirken.

Ich habe bereits im Vorhergehenden angeführt, dass diese Phänomene von der ihrem eigentlichen Wesen nach unbekanntten Kraft herrühren, welche wir die katalytische Kraft nennen. Das jetzt angeführte Beispiel, welches zeigt, dass elektropositivere Körper, wenn man sie in aufgelöster Form mit dem Superoxyde vermischt, zu dessen Zersetzung einwirken, während dagegen elektronegative zu seiner Erhaltung beitragen, während gerade das Gegentheil stattzufinden scheint, wenn sie sich in fester Gestalt damit in Berührung befinden, giebt unserer Vermuthung, dass diese Kraft von einem elektrischen Einflusse abhängt, neues Gewicht.

---

## SAUERSTOFFSAEUREN UND OXYDE.

---

In dem vorhergehenden Abschnitt haben wir gesehen, dass die Verbindungen der Metalloide mit dem Sauerstoff elektronegative Körper bilden. Sie werden daher, mit Ausnahme weniger, *Säuren* genannt. Die Charaktere, welche veranlassen, einem oxydirten Körper den Namen Säure beizulegen, sind im Allgemeinen: saurer Geschmack und die Eigenschaft, verschiedene blaue Pflanzenfarben, wie z. B. von Lackmus, von Veilchen, in Roth umzuändern, welche Eigenschaft ein beständiger Begleiter des sauren Geschmackes ist. Die schwächeren und die in Wasser unauflöslichen Säuren schmecken oft nicht sauer, röthen aber die blaue Farbe von Lackmus, und den schwächsten, wie z. B. der Kieselsäure, fehlt auch diese Eigenschaft; sie erhalten aber dennoch den Namen Säure deshalb, weil sie die Eigenschaft haben, sich mit den Oxyden elektropositiver Metalle, d. h. mit Salzbasen, zu Salzen zu verbinden, welches diejenige Eigenschaft ist, wodurch hauptsächlich eine Säure charakterisirt wird. Aber aus diesem Gesichtspunkte können die Oxyde aller Metalloide als Säuren betrachtet werden, nur mit Ausnahme von Kohlenoxyd, von welchem man noch keine Verbindungen mit Salzbasen kennen gelernt hat. Die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs können sich zwar unter gewissen Umständen mit Basen verbinden, allein diese Verbindungen sind so schwach, dass man diesen Oxyden den Namen Säure nicht gegeben hat; wiewohl sie ihn mit demselben Rechte verdienen, wie z. B. die Kieselsäure.

Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, dass mehrere der Metalloide auch mit Wasserstoff Säuren geben, die

also keinen Sauerstoff enthalten. Diese werde ich nach den Sauerstoffsäuren besonders unter dem Namen *Wasserstoffsäuren* beschreiben, im Gegensatz vom Namen *Sauerstoffsäuren*, für diejenigen, welche Sauerstoff enthalten.

Die Sauerstoffsäuren werden in zwei Klassen getheilt: a) in solche, welche ein einfaches Radical haben, und b) in solche, deren Radical zusammengesetzt ist. Zu den ersteren gehören nicht allein alle diejenigen, welche aus einem Metalloid und Sauerstoff bestehen, sondern auch die höheren Oxydationsstufen einiger Metalle, welche ich indess erst bei den Metallen beschreiben werde. Die Säuren mit zusammengesetztem Radical hat man ebenfalls in zwei Klassen getheilt: a) in Säuren, deren Radical nur aus zwei Elementen besteht, welche dann Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff sind, und b) in Säuren, in welchen das Radical drei Elemente enthält, die gewöhnlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind. Zu den ersteren dieser Säuren gehören diejenigen, welche im Pflanzenreiche gefunden werden, und zu den letzteren ein grosser Theil von denjenigen, welche dem Thierreiche angehören. Die Geschichte dieser Säuren gehört also eigentlich in die Chemie der organischen Natur, und die grössere Anzahl derselben soll auch erst in der organischen Chemie abgehandelt werden; indess kommen mehrere derselben so allgemein vor und werden so oft bei chemischen Untersuchungen angewandt, dass ihre Kenntniss für das Studium der unorganischen Natur so unentbehrlich wird, dass ich, ohne Rücksicht auf ihre ursprüngliche Bildung in oder von organischen Körpern, dieselben hier abhandeln werde, in der Eigenschaft von Oxyden, deren Radicale von Verbindungen zwischen Metalloiden gebildet sind.

Sehr wenige stärkere Säuren können in isolirter Gestalt, das heisst, in einem solchen Zustande erhalten werden, in dem sie nicht mit irgend einem andern Körper verbunden sind. Es ist dies nicht deshalb der Fall, dass nicht die meisten für sich bestehen könnten, sondern deshalb, weil wir nicht die Art entdeckt haben, sie in unverbundenem Zustande zu erhalten. Die meisten Säuren enthalten in dem Zustande, worin sie bei den Versuchen als Säuren angewandt werden, einen Antheil Wasser, welches wir nicht abscheiden können, ohne die Säuren mit einem andern Körper zu verbinden. Dieses Wasser ver-

mindert nicht die sauren Eigenschaften der Säuren, weil es von fast allen anderen Körpern aus der Verbindung ausgetrieben wird; im Gegentheil, es erleichtert die Verbindungen, welche die Säure eingeht; denn absolut wasserfreie Körper wirken bei gewöhnlicher Temperatur der Luft selten oder gar nicht auf einander. Diese mit Wasser verbundenen Säuren nennen wir *wasserhaltige*. Um diesem Ausdrücke Bestimmtheit zu geben, muss ich bemerken, dass die mit Wasser vermengten Säuren wässrige oder verdünnte Säuren genannt werden, und dass nur die Verbindungen der Basen mit Wasser, wovon ich später reden werde, den Namen Hydrate erhalten. Die Endigung *at* in dieser Benennung drückt aus, dass das Wasser in der Verbindung eine elektronegative Rolle spielt, während es in den wasserhaltigen Säuren den elektropositiven Bestandtheil, d. h. die Basis, der Verbindung ausmacht, so dass also hier die Anwendung des Namens Hydrat den Principien der Nomenclatur entgegen sein würde.

Wenn sich die Säuren mit Salzbasen zu Salzen verbinden, so nehmen sie immer eine bestimmte Menge der Basis auf, und diese Menge hängt immer von dem verschiedenen Sauerstoffgehalte der Basis ab, so dass, wenn z. B. Schwefelsäure mit mehreren verschiedenen Basen gesättigt wird, ein gleiches Gewicht Schwefelsäure eine ungleiche Menge von jeder dieser Basen aufnimmt; aber in jeder von diesen letzteren ist dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Um mit einem allgemeinen Ausdrücke die Menge von Basis zu bezeichnen, wodurch eine Säure gesättigt wird, wählen wir die Menge von Sauerstoff, die sich in den verschiedenen Basen befindet, wovon 100 Gewichtstheile einer Säure gesättigt werden, und nennen diese Zahl die *Sättigungscapacität* einer Säure. So z. B. sind in der Menge einer jeden Basis, welche erforderlich ist, um mit 100 Theilen Schwefelsäure ein gesättigtes oder sogenanntes neutrales Salz zu bilden, 19,96 Th. Sauerstoff enthalten; für 100 Th. Salpetersäure werden in der Basis 14,75 Th. Sauerstoff erfordert. Wir sagen dann, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist 19,96 und die der Salpetersäure 14,75. Das Wasser in den wasserhaltigen Säuren folgt demselben Gesetze, so dass z. B. 100 Th. wasserfreie Schwefelsäure, um wasserhaltig zu werden, 22,45 Th. Wasser aufnehmen, dessen Sauerstoff 19,96 ist.



Man hat angegeben, dass das Wasser ein besonderes Vermögen habe, das chemische Vereinigungsstreben in Wirksamkeit zu setzen, dass ihm dieses Vermögen vor allen anderen Körpern angehöre. Die Versuche, welche zur Stütze dieser Meinung angeführt werden, sprechen in der That dafür. So z. B. condensiren sich die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf Stücken von wasserfreier Kalkerde, ohne dass eine Verbindung entsteht, und wasserfreie Baryterde absorhirt kein trocknes, wohl aber feuchtes Kohlensäuregas. Die Mitwirkung des Wassers zur Entstehung der Verbindung ist also offenbar. Die Ursache kann nicht factisch dargelegt werden, aber überlegen wir, welche sie sein kann, so zeigt es sich als sehr wahrscheinlich, dass, wenn sich eine wasserfreie Säure mit einem wasserfreien Oxyd verbindet, die Atome des einen der beiden Grundstoffe oder auch die beider sich in einer andern, durch die Verbindung bedingten Ordnung umlegen müssen, die nicht dieselbe ist, wie die, welche in ihrem noch unverbundenen Zustande stattfand. Folgende Beispiele werden meine Meinung versinnlichen. Wasserfreie, d. h. aufser allem Verbindungsstand sich befindende Schwefelsäure besteht aus 1 Atom Schwefel und 3 At. Sauerstoff. Diese Atome haben sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf die möglichst einfache Art zusammengelegt. Aber diese Art kann nicht mehr die möglichst einfache sein, wenn die Säure mit einem andern Oxyd in Verbindung getreten ist. Wenn z. B. die 3 Sauerstoffatome in einer Ebene zusammenliegen und also eine trianguläre, gleich-

Fig. 11.



bindet, welche

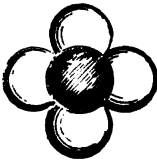
Fig. 12.



seitige Fläche bilden, so legt sich das Schwefelatom auf das Centrum dieser Fläche, wodurch ein Tetraëder gebildet wird, wie die bestehenden Figuren 11. und 12. zeigen. Stellen wir uns dann vor, dass sich 1 Atom wasserfreier Schwefelsäure mit 1 Atom von einer Basis verbindet, welche aus 1 At. Radical und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt ist, so scheint die einfachste Anordnung der Grundstoffe in dem Falle zu entstehen, wenn sich alle 4 Sauerstoffatome in eine quadratische Ebene zusammenlegen, deren Centrum auf der einen Seite von dem Radical der Säure, und auf der andern Seite von dem Radical der Basis eingenommen wird, wodurch ein Oktaëder ent-

steht, welches in Fig. 15. von oben und in Fig. 16. von der Seite gesehen wird. Die dunkeln Kugeln bedeuten die Atome der Radicals und die hellen die des Sauerstoffs\*).

Fig. 15.



Hier haben also in der Säure sowohl die Atome des Sauerstoffs, als auch das Atom des Radicals ihre primitive relative Lage verändert, und die neue Verbindung hat dadurch eine bestimmte Gestalt und einen vergrößerten Zusammenhang bekommen, bedingt nicht bloß durch die Kraft, von der die Verbindung abhängt, sondern auch durch die neue Ordnung, in welcher sich die Atome der

Fig. 16.



Grundstoffe zusammengelegt haben. Die relative Lage, welche die Atome in der isolirten Säure haben, erhält sich mit einer gewissen Kraft, die durch die Vereinigungskraft zwischen Säure und Basis überwunden werden muss; aber dies kann nicht eher geschehen, als bis sie einander so nahe kommen, dass die letztere wirksam wird. Sind beide fest, so findet dies nur an zufälligen Berührungspunkten statt, von wo aus sie sich dann entweder nicht weiter erstreckt oder so langsam fortschreitet, dass sie erst nach langer Zeit vor sich zu gehen vermag; ist aber eine von beiden flüssig, so kann die innigere Berührung entstehen, welche erforderlich ist, um die Vereinigung augenblicklich zu bewirken. Ist diese einmal vor sich gegangen und hat also die Umlegung der Atome stattgefunden, so sind Auswechselungen nachher leicht zu bewerkstelligen, wenn eine schwächere Basis durch eine stärkere ersetzt wird. Das Wasser spielt gegen Säuren die Rolle einer Basis und gegen Basen die einer Säure; es ist in allen Temperaturen über 0° ein flüssiges Oxyd, welches überall vorhanden ist, und mit welchem also dieses Verhalten leichter, als mit irgend einem andern, hat beobachtet werden können. Aber daraus folgt nicht, dass nicht alle Oxyde in flüssigem Zustande dieselbe Eigenschaft besitzen. Der Vorzug des Wassers liegt in dessen Eigenschaft, in nie-

\*) Ich bitte den Leser, diese Figuren nicht als ein Bild der wirklichen Gruppierungweise der Atome in einem schwefelsauren Salz zu betrachten. Sie können so oder anders zusammenliegen, aber die Figuren haben zum Zweck, den Ideengang in dem Angeführten zu versinnlichen.

drigeren Temperaturen flüssig zu sein, und leichter, als die meisten anderen, substituirt werden zu können. Ich habe weiter unten bei der Tartrylsäure (Weinsäure) Gelegenheit, interessante Phänomene anzuführen, welche diese Verhältnisse factisch darzulegen scheinen.

Es giebt Verbindungen zwischen Säuren und organischen Oxyden, in welchen die elektronegativen Eigenschaften der Säure so vollkommen, wie durch unorganische Basen, neutralisirt sind, aber in welchen sich das organische Oxyd nicht so leicht, selbst nicht gegen die stärksten unorganischen Basen, auswechseln lässt, in der Art, wie sich die letzteren, je nach der ungleichen Vereinigungskraft, einander auswechseln. Zu einem solchen Austausch ist nicht allein die Mitwirkung von Wärme erforderlich, sondern auch eine bestimmte kürzere oder längere Zeit. Dies beweist, dass die Ordnung zwischen den Atomen, wodurch hier die Neutralität entsteht, nicht dieselbe ist, wie in Verbindungen der Säuren mit unorganischen Basen, und dass diese also nicht ein solches organisches Oxyd austreiben können, ohne dass eine Veränderung in der Anordnung der Atome vorgeht. Durch das Streben der Atome, sich in der einmal angenommenen relativen Lage zu erhalten, entsteht dabei ein Widerstand. Dahin gehören die ätherartigen Verbindungen der Säuren mit Aethyloxyd, Methyloxyd u. s. w.

Sehr viele Säuren können sich entweder mit zusammengesetzten Radicalen oder mit deren Oxyden, Chloriden u. s. w. auf eine solche Weise verbinden, dass die Säure dadurch nicht gesättigt wird, sondern sauer zu sein fortfährt und sich mit Basen verbinden kann, ohne dass sie sich, bei der Sättigung mit denselben, von dem Körper trennt, mit welchem sie vorher verbunden war, und welcher mit der Säure als Bestandtheil in die Salze eintritt. Wenn eine Säure eine solche Verbindung eingegangen ist, so hat sie dadurch gewöhnlich so veränderte Eigenschaften erhalten, dass weder die Säure selbst, noch ihre Salze der freien Säure und deren Salzen ähnlich sind.

Solche Säuren nennen wir *gepaarte Säuren* und den mit der Säure verbundenen Körper den *Paarling*.

Bei der Vereinigung einer Säure mit einer Basis muss angenommen werden, dass sich immer ein bestimmter und unveränderlich bleibender Punkt von dem Atom der Säure gegen

einen eben so bestimmten Punkt der Basis richtet, woraus folgt, dass das Atom der Säure andere Punkte hat, an welche sich niemals eine Basis legt, wie als Axiom aus den elektrochemischen Ansichten folgt. Mitscherlich hat dabei die sehr wahrscheinliche Vermuthung aufgestellt, dass sich andere nicht basische Körper, in Folge einer uns unbekanntem Modification der Vereinigungskraft, an einen oder mehrere von diesen Punkten legen können, mit oder ohne Umsetzung der relativen Lage der Grundatome der Säure, woraus dann folgen muss, dass diese nicht durch Basen verdrängt werden können, mit denen sich also die Säure frei verbindet, ohne die Verbindung mit ihrem Paarling aufzugeben. Dieser könnte dann von der Säure nur durch einen andern Paarling, zu welchem die Säure ein größeres Vereinigungsstreben hätte, geschieden werden, wovon wir aber bis jetzt noch kein Beispiel haben.

Die Säure, bei welcher wir die meisten Beispiele von gepaartem Zustand kennen, ist die Schwefelsäure; aber auch von der Phosphorsäure, Salpetersäure und Oxalsäure sind uns ähnliche bekannt, und es ist wahrscheinlich, dass viele von den Säuren, welche zusammengesetzte Radicale enthalten, und welche wir gegenwärtig als besondere und eigenthümliche Säuren betrachten, gepaarte Säuren sind, worin das Saure und mit Basen Verbindbare eine von den Säuren ist, welche in der organischen Natur am gewöhnlichsten vorkommen, z. B. Formylsäure (Ameisensäure), Acetylsäure (Essigsäure), Tartrylsäure (Weinsäure) u. s. w., über deren Natur als gepaarte Säuren aber nichts bewiesen werden kann, weil der Paarling sich nicht daraus abscheiden lässt und dieselben Grundstoffe enthält, wie die Säure selbst.

Die Körper, welche sich in der Eigenschaft eines Paarlings mit Säuren verbinden, können von mehrfacher Art sein, z. B. Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, oder von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, beide ohne Sauerstoff; Oxyde von zusammengesetzten Radicalen, sowie Sulfurete, Oxysulfurete, Chlorüre oder Oxychlorüre von solchen Radicalen. Ein Atom der Säure kann mit einem oder mehreren Atomen von dem Paarling verbunden sein, und wir haben Beispiele, dass sich ein Atom von dem Paarling mit 2 Atomen von der Säure verbinden kann.

Zuweilen ist es der Fall, dass eine gepaarte Säure ihre Sättigungscapacität unverändert behält, und dies ist am gewöhnlichsten. Zuweilen ist dieselbe auf die Hälfte reducirt. Die eine Hälfte der Säure tritt dann in den Paarling, entweder verbunden mit einem organischen Oxyd als Basis, die sich aber durch stärkere unorganische Basen nicht anders, als in einer erhöhten Temperatur und mit der Länge der Zeit abscheiden lässt; sie ist dann zu betrachten als ein saures Salz von einer dieser Basen in der eigenthümlichen Verbindungsweise, welche ich vorhin angeführt habe. Oder es ist auch die Hälfte der Säure zersetzt worden, und sind ihre Grundstoffe als Bestandtheile in den Paarling eingetreten. In der organischen Chemie werde ich mehrere Beispiele davon anzuführen Gelegenheit haben. Sehr selten ist in einer gepaarten Säure die Sättigungscapacität vergrößert. In diesem Fall ist der Paarling eine Säure, die ihr Vermögen, Basen zu sättigen, behält, worauf dann die scheinbare Vergrößerung der Sättigungscapacität beruht.

Wenn man in einer gepaarten Säure die Anzahl von Sauerstoffatomen der Säure mit dem Sauerstoff der Base vergleicht, so zeigt es sich gewöhnlich, dass die ersteren Multipla mit einer großen Zahl von dem Sauerstoff der Base sind, weil sich die Anzahl von Sauerstoffatomen des Paarlings zu den Sauerstoffatomen der Säure hinzugesellen. Also wenn 1 Atom Schwefelsäure, welches 3 At. Sauerstoff enthält, mit 1 At. eines Paarlings, der 5 At. Sauerstoff enthält, verbunden ist, so enthält die gepaarte Säure achtmal so viel Sauerstoff als die Basis. Hat die Schwefelsäure 2 At. von dem Paarling aufgenommen, so enthält sie 13mal so viel Sauerstoff, als die Basis. So weit unsere Erfahrung bis jetzt reicht, ist 7 die größte Anzahl von Sauerstoffatomen, welche in 1 Atom von einer ungepaarten Säure enthalten ist. Ein höheres Multiplum von Sauerstoff der Säure in einem neutralen Salze giebt also immer Veranlassung, eine gepaarte Säure zu vermuthen, wiewohl es jedoch nach dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse noch nicht möglich ist, einen solchen Schluss für mehr als für eine große Wahrscheinlichkeit zu halten, auf deren Bestätigung oder Widerlegung durch zukünftige Erfahrungen man aufmerksam sein muss.

Ich werde nun in dem Folgenden die Beschreibung der Oxyde eines jeden Matalloides mit seinem höchsten Oxydationsgrade anfangen, weil dieser, mit wenigen Ausnahmen, am gewöhnlichsten vorkommt.

## SAEUREN MIT EINFACHEM RADICAL.

### I. Säuren des Schwefels.

Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff eine große Anzahl von Säuren. Schon S. 186. erwähnte ich 5 derselben, unterdessen ist noch eine sechste hinzugekommen. Diese Säuren können nicht nach dem allgemeinen, für die Verbindungen eines und desselben Radicals mit ungleichen Sauerstoffmengen angewandten Nomenclaturprincip benannt werden, da dieses sich nur auf die Fälle gründet, wo die Atomenzahl des Radicals unveränderlich bleibt, was bei den vielen Säuren des Schwefels nicht der Fall ist. Um eine klare Ansicht ihrer relativen Zusammensetzung zu bekommen, werde ich sie unter 4 Abtheilungen bringen, nach der Anzahl von Schwefelatomen, welche in 1 Atom der zu den einzelnen Abtheilungen gehörenden Säuren enthalten ist, und werde für jede Abtheilung einen Namen vorschlagen, welcher die Anzahl der Radical-Atome ausdrückt. Aus leicht einzusehenden Gründen werde ich für den Namen des Radicals eine in der Chemie früher schon öfters gebrauchte Ableitung vom Griechischen  $\Theta\epsilon\iota\omicron\nu$ , Schwefel, wählen, mit Hinzufügung der griechischen Beiwörter, welche 1, 2, 3 und 4 oder die Anzahl der Schwefel-Atome in den Säuren bezeichnen. Demzufolge werden wir Monothionsäuren, Dithionsäuren, Trithionsäure und Tetrathionsäure unterscheiden. Von Säuren der beiden ersten Abtheilungen giebt es zwei in jeder; von den beiden letzten, die auf nur sehr schwachen Vereinigungskräften beruhen, ist nur eine in jeder bekannt. Ihre Zusammensetzung nähert sich den Verbindungsarten der organischen Natur.

## A. Säuren, die nur 1 Atom Schwefel enthalten, Monothionsäuren.

### 1. Schwefelsäure.

Diese Säure, merkwürdig sowohl wegen ihres starken Vereinigungsstrebens, worin sie, mit wenigen Ausnahmen, alle anderen übertrifft, als auch wegen ihrer allgemein verbreiteten Anwendung in Fabriken und Künsten, ist schon seit Alters her bekannt und kommt in der Natur vor, frei, wiewohl äußerst selten, in Wasseransammlungen bei einigen Vulcanen, aber sehr häufig verbunden mit anderen Oxyden zu schwefelsauren Salzen, z. B. als Gyps, Vitriol, Alaun u. m. a.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass sich der Schwefel bei der Verbrennung in der Luft oder in Sauerstoffgas nicht höher als bis zu schwefliger Säure oxydirt. Die Schwefelsäure kann also nicht unmittelbar durch Verbrennung gebildet werden. Indessen hat man gefunden, dass Schwefligsäuregas, durch Verbrennung entstanden, auf Kosten der Luft bis zu Schwefelsäure oxydirt werden kann, dadurch, dass man, bei einer etwas erhöhten Temperatur, ein Gemenge von Schwefligsäuregas und Luft mit Platinschwamm oder sonst fein vertheiltem Platin in Berührung bringt. Peregrine Phillips, welcher zuerst diese Beobachtung machte, hat darauf eine Gewinnungsweise der Schwefelsäure im Großen gegründet, die darin besteht, dass Schwefel oder auch Schwefelkies, eine allgemein vorkommende Verbindung von Schwefel mit Eisen, verbrannt, und das dadurch entstandene Schwefligsäuregas, mit einem Ueberschuss von Luft gemengt, vermittelst einer Luftpumpe durch eine mit Platinschwamm oder zusammengewickeltem sehr feinen Platindraht gefüllte und erhitzte Röhre von Porzellan oder Metall getrieben wird. Die mit Stickgas gemengten Dämpfe der gebildeten Schwefelsäure werden durch ein hohes und schmales, inwendig mit Blei ausgefüttertes Gefäß geleitet, worin sich eine Menge Quarzstücke befinden, die durch einen oben hineingeleiteten, und durch eine siebförmig durchlöchernte Bleischeibe zertheilten Wasserstrahl beständig nass erhalten werden. Das abfließende, säurehaltige Wasser wird wieder von neuem oben hinein gepumpt und so lange in dieser Circulation erhalten, bis es so viel Säure enthält, dass

sie auf die weiter unten zu beschreibende Art concentrirt werden kann. — Diese Gewinnungsart ist noch zu wenig in Ausführung gebracht, als dass sie in Betreff der Vortheilhaftigkeit bei ihrer Anwendung im Grofsen ein sicheres Resultat hätte geben können. Inzwischen ist sie in wissenschaftlicher Hinsicht so merkwürdig, dass sie hier erwähnt zu werden verdient. Ich werde nun die bisher üblichen, gewöhnlichen Methoden der Schwefelsäure-Gewinnung etwas ausführlicher beschreiben.

Die Schwefelsäure wird auf zwei verschiedene Arten bereitet und nach diesen Bereitungsarten in zwei verschiedenen Zuständen erhalten, welche im Handel unter den Namen *rauchende* und *englische* Schwefelsäure bekannt sind. Die erstere wird durch Destillation von geröstetem Eisenvitriol und die letztere durch Verbrennung von Schwefel bereitet.

*Rauchende Schwefelsäure*, bekannt auch unter dem Namen Nordhäuser Vitriolöl, weil sie früher fast ausschliesslich zu Nordhausen am Harz fabricirt wurde. Um sie zu bereiten, wird der Eisenvitriol zuerst in einem Calcinirofen erhitzt, wobei er den grössten Theil seines Krystallwassers verliert und sich das Eisenoxydul auf Kosten der Luft in Eisenoxyd verwandelt. Er wird hierauf in Retorten oder weite cylindrische Gefässe von Steingut gebracht, in welchen er langsam bis zum Weissglühen erhitzt wird. Die Schwefelsäure verlässt dann das Eisenoxyd und wird in einer an der Retorte angebrachten Vorlage von Glas oder Steingut aufgefangen. Die Heizung wird so lange fortgesetzt, als noch Schwefelsäure überdestillirt.

Die erhaltene Säure ist dunkel von Farbe. Ihr spec. Gewicht ist von 1,89 bis 1,9. In Berührung mit der Luft stösst sie einen weissen Rauch aus. Die Ursache der rauchenden Eigenschaft besteht darin, dass sie zwei verschiedene Modificationen von Schwefelsäure enthält, von denen die eine sehr flüchtig ist und in die Luft zu entweichen strebt, sich mit dem Wassergase derselben condensirt, und den sichtbaren Rauch bildet. Diese Modification ist wasserfreie Schwefelsäure, die mit keinem andern Körper verbunden ist. Die andere Modification hingegen ist wasserhaltige Schwefelsäure, deren Wassergehalt theils vom Wasser herrührt, das der Vitriol beim Glühen noch zurückgehalten hat, theils von dem, das er aus der Luft angezogen hat, ehe er destillirt wurde.



*Wasserfreie Schwefelsäure.* Man erhält dieselbe, wenn man rauchende Schwefelsäure gelinde in einer Retorte erhitzt, die mit einer reinen und sehr trockenen Vorlage versehen sein muss, die man kalt erhält. Man hat hierzu nur eine sehr gelinde Hitze nöthig, und am besten geschieht die Operation auf einer Sandkapelle. Im Anfange sieht man einen Rauch aus der Mündung der Retorte kommen und in die Vorlage niederfallen. Dieser Rauch wird durch die Feuchtigkeit gebildet, die in der Luft der Vorlage enthalten ist. Es kommen darauf klare Tropfen, die, wenn die Temperatur der Vorlage unter  $+ 18^{\circ}$  erhalten wird, zu einer Masse von feinen farbenlosen Krystallen gestehen.

Nach den Versuchen von Döbereiner und Magnus kann die wasserfreie Schwefelsäure auch gebildet werden, wenn man ein wohlgetrocknetes Gemenge von 2 Volumtheilen Schwefelgas und 1 Volumth. Sauerstoffgas oder 5 Volumth. atmosph. Luft durch eine mit Platinschwamm gefüllte, bis zu ungefähr  $300^{\circ}$  erhitzte Röhre von Porzellan oder Glas in eine abgekühlte Vorlage treibt, worin sich die gebildete Säure condensiren kann.

Die krystallisirte wasserfreie Schwefelsäure ist weiß, seidenglänzend wie Asbest; sie ist zähe und schwer zu durchschneiden und kann zwischen den trockenen Fingern wie Wachs gerollt werden, ohne sie anzugreifen. An der Luft stößt sie einen sehr dicken, undurchsichtigen und sauer riechenden Rauch aus. Ueber  $+ 18^{\circ}$  bleibt sie flüssig, und bei  $+ 20^{\circ}$  ist ihr spec. Gewicht nach Bussy 1,97. Wenn sie einmal erstarrt ist, kann sie nicht ohne besondere Vorsichtsmaßregeln geschmolzen werden, weil die Temperatur, bei welcher sie verfließt, so unbedeutend höher ist, als die, bei welcher sie schmilzt, dass die Masse leicht übersprudelt und aus dem Gefaße geschleudert wird. Die beste Art, sie flüssig zu machen, ist die, sie in einer wohl verschlossenen Flasche an einen  $+ 25^{\circ}$  warmen Ort zu stellen, wo sie dann allmählig flüssig wird. Bei einer etwas erhöhten, noch nicht bestimmten Temperatur, die aber nicht viel  $+ 30^{\circ}$  übersteigen mag, kommt sie in's Kochen und wird in farbloses Gas verwandelt. Dieses Gas besteht aus 1 Vol. Schwefelgas und 3 Vol. Sauerstoffgas, condensirt von 4 zu 2 Vol. Sein hiernach berechnetes specifisches Gewicht ist 2,7694. Mitscherlich fand es durch

Versuche = 3,01, glaubt aber, dass der Versuch ein zu hohes Gewicht gegeben habe. Die Schwefelsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Schwefel . . . .	40,14 . . . .	1
Sauerstoff . . . .	59,86 . . . .	3.

Atomgewicht = 301,165 =  $\text{SO}_3$  oder  $\bar{\text{S}}$ . Ihre Sättigungscapacität ist ein Drittel von ihrem Sauerstoffgehalt oder 19,953. Sie ist die stärkste aller Säuren.

Weder das Gas, noch die krystallisirte Säure verändern die Farbe eines Lackmuspapiers, das man durch Wärme getrocknet hat, so dass es alle hygroscopische Feuchtigkeit verloren hat. Dies kommt indessen nicht davon her, dass der Säure die Eigenschaft fehlt, das Lackmuspapier zu röthen, sondern davon, dass zwischen wasserfreien Körpern selten eine chemische Wirksamkeit stattfindet, wie oben gezeigt wurde. Kommt Phosphor mit dieser Säure in Berührung, so entzündet er sich nach einigen Augenblicken und brennt auf Kosten der Schwefelsäure mit einem dicken Rauche, wobei wasserfreie Phosphorsäure und reducirter Schwefel sich auf der inneren Seite des Gefäßes absetzen. Mit Schwefel verbindet sich die wasserfreie Säure zu braunen, grünen und blauen Verbindungen, von denen ich weiter unten das Nähere angeben werde. Ferner verbindet sie sich, nach Wachs, mit Jod und bildet damit eine braune zähe Masse, die, bei ungefähr 10 Th. Säure auf 1 Th. Jod, schön grün und krystallinisch wird. Diese Substanz bleibt bis zu  $+ 30^\circ$  flüssig. Der Zusatz einer kleinen Menge Jods färbt die Flüssigkeit tief blau. Durch Destillation kann man die Schwefelsäure vom Jod wieder trennen, ohne dass sich letzteres dabei zu oxydiren scheint. — Wird die wasserfreie Schwefelsäure in Gasform durch glühende Porzellanröhren geleitet, so zersetzt sie sich in Sauerstoffgas und in Schwefelsäuregas, deren Volumina sich wie 1 : 2 verhalten. Wird kausische Kalkerde oder Baryterde im Gase dieser Säure erhitzt, so entzündet sich die Erde und brennt einige Augenblicke, das Gas der Säure wird absorbirt, und das Product ist schwefelsaure Kalkerde oder schwefelsaure Baryterde.

Die wasserfreie Schwefelsäure hat eine so starke Anziehung zum Wasser, dass, wenn sie in kleinen Mengen in

Wasser geworfen wird, in Folge der durch die Vereinigung erzeugten Hitze, ein Zischen entsteht, wie von einem glühenden Eisen. Mischt man ein oder einige Quentchen von dieser Säure mit der Menge Wassers, die gerade hinreicht, um wasserhaltige Säure zu bilden, so verbinden sie sich mit einer Feuererscheinung, die Säure wird plötzlich in Dämpfe verwandelt, und das Gefäß wird mit einer Explosion zertrümmert. Das Product dieser Verbindung ist wasserhaltige Schwefelsäure, und es bildet sich dabei kein beständig gasförmiger Körper. Es ist dieselbe wasserhaltige Säure, welche in der Retorte zurückbleibt, nachdem die wasserfreie abdestillirt ist, oder welche entsteht, wenn die rauchende Säure allmählig die Feuchtigkeit der Luft an sich zu ziehen Gelegenheit gehabt und dadurch aufgehört hat, rauchend zu sein.

Eine recht rauchende Schwefelsäure kann nahe  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts wasserfreie Schwefelsäure geben; sie ist aber oft von verschiedenem Gehalt, je nachdem der Vitriol mehr oder weniger gut zur Destillation vorbereitet war. Diese Säure hat eine eigene Anwendung, wozu die wasserhaltige nicht mit gleichem Vortheile gebraucht werden kann, nämlich zur Auflösung von Indigo für die Art von Färbung der Wolle, welche den Namen sächsisches Blau erhalten hat. Sie steht höher im Preise als die englische Säure, weil die Bereitungskosten größer sind. Man hat sie kürzlich auf die Weise zu bereiten angefangen, dass die Dämpfe aus Vitriol, welcher gebrannt wird, in Schwefelsäure aufgefangen werden, welche man zuvor in die Vorlage vorgeschlagen hat. Aber es ist klar, dass man auf diese Weise nur rauchende Schwefelsäure erhält, welche mit englischer verdünnt ist.

Wenn man keine Gelegenheit hat, sich zur Bereitung der wasserfreien Säure rauchende Schwefelsäure zu verschaffen, so kann man jene durch Destillation von solchen schwefelsauren Salzen erhalten, welche ihre Säure leicht fahren lassen; aber auch nur von diesen, denn wenn eine sehr hohe Temperatur zur Austreibung der Säure nöthig ist, so wird sie in Schwefelsäuregas und in Sauerstoffgas zersetzt. Zu diesem Endzwecke bedient man sich am vortheilhaftesten entweder des sauren schwefelsauren Natrons oder des schwefelsauren Eisenoxyds. Im Allgemeinen erhält man sie aus allen den wasserfreien schwefelsauren Verbindungen, welche die Schwe-

felsäure bei der Destillation in einer Temperatur verlieren, die nicht so hoch ist, um die Säure in schwefligsaures Gas und in Sauerstoffgas zu zerlegen. Man vermischt 3 Theile frisch ge-  
glühten (wasserfreien) schwefelsauren Natrons mit 2 Th. concentrirter wasserhaltiger oder englischer Schwefelsäure und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, bis beim anfangenden Glühen das Kochen, welches vom Entweichen des Wassers herrührte, aufgehört hat. Man lässt die Masse erkalten, zerschlägt das Salz, bringt es hierauf sogleich in eine Porzellanretorte, in welcher es bei Glühhitze destillirt wird, und fängt die übergende Säure in einer Vorlage von Glas auf, welche mit Eis kalt erhalten wird. Die übergende Säure hat gewöhnlich eine dunkle Farbe und gestehet in der Vorlage. Die dunkle Farbe scheint indess nur zufällig von zersetztem Staube herzurühren. Aus schwefelsaurem Eisenoxyd erhält man sie fast mit gleichem Vortheil auf folgende Weise: Fein gepulvertes Eisenoxyd (Braunroth, *Colcothar vitrioli*) wird in einem Tiegel mit concentrirter englischer Schwefelsäure zu einem dünnen Breie vermischt. Die Masse wird gelinde erhitzt, wobei sich die Säure und das Oxyd zu einem Salzklumpen verbinden, welcher dann noch in einer, zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure gerade hinreichenden Temperatur so lange gehalten wird, als sich noch Dämpfe davon zeigen. Die Hitze darf dabei nicht bis zum Glühen steigen. Man lässt hierauf das Salz erkalten, zerschlägt es und schüttet es in eine Porzellanretorte, welche man so lange der Glühhitze aussetzt, als noch Schwefelsäure übergeht. Diese Säure soll auch mit großer Leichtigkeit aus schwefelsaurem Antimonoxyd erhalten werden, welches ohne große Schwierigkeit in wasserfreiem Zustande dargestellt werden kann, sowie auch vor allen anderen aus schwefelsaurem Platinoxid, welches dabei den Vortheil gewährt, dass das zurückbleibende metallische Platin auf die Zusammenhaltung der Bestandtheile der Säure katalytisch einwirkt und sie wieder vereinigt, im Fall sie sich trennen sollten.

Die Säure, welche man auf eine von diesen Arten erhält, ist nicht vollkommen wasserfrei. Es ist wahrscheinlich, dass sich die wasserfreie nicht ohne die Gegenwart einer gewissen Portion wasserhaltiger Säure bei der Temperatur erhalten kann, welche zur Austreibung der Säure erforderlich ist. Wenn wat-

wasserfreie und wasserhaltige Schwefelsäure zusammen condensirt werden, so entsteht eine Verbindung von 1 Atom wasserhaltiger und 1 At. wasserfreier Säure, oder, wenn man will, aus 1 At. Wasser und 2 At Schwefelsäure =  $\text{H}\bar{\text{S}} + \bar{\text{S}}$  oder  $\text{H}\bar{\text{S}}_2$ . Dieselbe Verbindung kann auch hervorgebracht werden, wenn man 5 Theile wasserfreier Schwefelsäure mit 6 Th. concentrirter englischer Schwefelsäure in einer trocknen Flasche in gelinder Wärme zusammenschmilzt. Sie erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Hat man einen kleinen Ueberschuss von der englischen Schwefelsäure angewandt, so schieft sie daraus in Krystallen mit regelmäsig ausgebildeten Flächen an, von denen die flüssige Säure abgegossen werden kann. Diese Krystalle sind blättrig und brüchig, also sehr verschieden von den asbestänlichen Krystallen der wasserfreien Säure, wodurch dargelegt wird, dass sie eine bestimmte und eigenthümliche Verbindung sind. Wird sie bei einer sehr gelinden Wärme destillirt, so wird sie so zersetzt, dass wasserfreie Schwefelsäure übergeht und gewöhnliche wasserhaltige Säure in der Retorte zurückbleibt.

Die wasserfreie Schwefelsäure war lange bekannt, ohne dass man eigentlich wusste, was sie war. Fourcroy, welcher bisweilen Thatsachen zur Unterstützung seiner Erklärungen erdichtet zu haben scheint, gab an, dass sie eine Verbindung von Schwefelsäure und schwefliger Säure sei, und dass er sie durch künstliche Verbindung dieser beiden hervorgebracht habe. Man hielt diese Erklärung lange für richtig, bis Bucholz, welcher zur Bereitung einer Indigo-Auflösung Fourcroy's Methode, diese Säure hervorzubringen, prüfte, die Angabe als unrichtig befand. Vogel, in Baireuth, zeigte hierauf durch gut angestellte Versuche, dass der rauchende Theil des Nordhäuser Vitriolöls, in Verbindung mit Wasser, gewöhnliche Schwefelsäure, und mit Salzbasen, gewöhnliche schwefelsaure Salze gebe. Obgleich Vogel's Versuche die Natur der rauchenden Säure auf eine Art kennen lehrten, welche keinen Zweifel mehr übrig liefs, so zog er doch nicht selbst das richtige Resultat daraus, sondern wurde durch Winterl's Ideen verleitet, den Unterschied zwischen dieser und der gewöhnlichen Säure in Etwas zu suchen, was Winterl höhere Begeisterung bei der rauchenden nannte. Döbereiner zeigte hierauf, dass die rauchende Säure mit Basen

dieselbe Menge Salz liefere, welche sich der Rechnung nach ergeben muss, wenn man sie als wasserfrei annimmt, und 10 Jahre später, nachdem dieser Gegenstand schon völlig in's Reine gebracht war, wurde seine Ausmittlung wieder im Jahre 1823 als Gegenstand einer Preisfrage von der *Société de Pharmacie* zu Paris aufgegeben, welches zur Entstehung einer guten Arbeit darüber, von Bussy, Veranlassung gab, deren Resultat aber der Hauptsache nach dasselbe war, welches man schon zuvor wusste.

*Wasserhaltige Schwefelsäure*, oder *Englische Schwefelsäure*, so genannt, weil ihre Bereitungsmethode zuerst in England erfunden und im Großen ausgeführt wurde\*), wiewohl sie nun auf dieselbe Weise in allen Ländern gewonnen wird. Diese Schwefelsäure wird durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten der Luft bereitet; da sich aber dabei der Schwefel nicht höher, als bis zu schwefliger Säure oxydirt, so muss man dafür sorgen, dass sich gleichzeitig ein Körper entwickle, welcher die schweflige Säure bestimmt, sich zu Schwefelsäure zu oxydiren. Ein solcher Körper ist das Stickoxydgas. Wenn dieses in Berührung mit der Luft kommt, so verwandelt es sich auf Kosten derselben in salpetrige Säure, welche mit der Feuchtigkeit der Luft zu Dämpfen von wasserhaltiger salpetriger Säure wird. Von diesen Dämpfen wird das Schwefelsäuregas condensirt, welches der salpetrigen Säure zugleich den Sauerstoff, welchen es zur Umwandlung in Schwefelsäure bedarf und das Wasser entzieht, welches nöthig ist, um diese in wasserhaltige Schwefelsäure zu verwandeln, während die salpetrige Säure wieder zu Stickoxydgas wird, welches von neuem dieselben Wirkungen auf andere Antheile Schwefelsäuregases und feuchter Luft ausübt. In neuerer Zeit hat man Schwefelkies anzuwenden angefangen, eine in der Natur vorkommende Verbindung von 1 Atom Eisen und 2 At. Schwefel, welche verbrannt wird und dabei schweflige Säure liefert. In Goslar bedient man sich der schwefligen Säure, welche beim Rösten der Schwefelmetalle, aus denen nachher die Metalle gewonnen werden sollen, gebildet wird; aber dabei wird die Säure meistens durch allerlei verflüchtigte Mineralkörper verunreinigt erhalten.

\*) Dr. Roebuck legte in Schottland die erste Bleikammer an.

Die Operation wird in Kammern vorgenommen, welche inwendig wasserdicht mit Platten von Blei bekleidet sind, und auf deren Boden man einige Zoll hoch Wasser gegossen hat, um stets die Luft im Maximum von Feuchtigkeit zu erhalten. Der Schwefel wird entweder auf einer Platte innerhalb der Kammer selbst, oder in einem darunter gestellten Ofen verbrannt, dessen Schornstein in die Kammer führt. Die Bildung von Stickoxydgas oder von salpetriger Säure ist der kostbarste und schwierigste Theil bei dieser Operation und ist deshalb, um mit den geringsten Kosten bewirkt werden zu können, auf vielfache Weise versucht worden. Die einfachste und am meisten angewandte war endlich die, dass man den Schwefel mit  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{9}$  grob gestossenen salpetersauren Kali's vermischte; ein Theil des Schwefels verbrennt dabei auf Kosten des Salpeters zu Schwefelsäure und verbindet sich mit dessen Kali. Dieser Theil vom Schwefel geht verloren, weil er als schwefelsaures Kali im Ofen oder auf der Platte liegen bleibt. Bei dieser Zersetzung der Salpetersäure im Salpeter entsteht Stickoxydgas, welches sich, mit Schwefeligsäuregas gemengt, in der feuchten Luft der Kammer verbreitet, und hier entsteht nun die höhere Oxydation der schwefligen Säure, deren ich oben erwähnt habe. Humphry Davy hat gezeigt, dass, wenn bei dieser Gelegenheit die Luft aller Feuchtigkeit beraubt ist, die trockenen Gase nicht auf einander wirken. Das Stickoxydgas verwandelt sich wohl in salpetrige Säure, aber das Schwefeligsäuregas zersetzt es nicht eher, als bis Wasser hinzukommt, so dass es hier das Vereinigungsstreben der schwefligen Säure zum Sauerstoffe, addirt zum Vereinigungsstreben der Schwefelsäure zum Wasser, ist, welche die Zersetzung der salpetrigen Säure bestimmt. Die Schwefelsäure, welche gebildet wird, condensirt sich sogleich in kleinen Tropfen, welche in das Wasser auf dem Boden der Kammer fallen, das davon sauer wird. Nachdem auf diese Weise aller Sauerstoff in der Luft verzehrt ist, bleibt ein Gemenge von Stickoxydgas und Stickgas zurück, welches aus der Kammer herausgelassen werden muss, und wovon man das Stickoxydgas verloren gehen lassen muss, weil es wegen der Beimengung des Stickgases unanwendbar ist. Nachdem die Luft in der Kammer umgewechselt worden ist, wird die Operation fortgesetzt.

Bisweilen gebraucht man zwei längliche Kammern hinter

einander und lässt die Luft, das schweflige saure und das salpetrige saure Gas auf einmal und in einem gleichmäßig fortlaufenden Strome, welcher durch den beim Verbrennen des Schwefels entstehenden Luftzug unterhalten wird, hindurchstreichen. Wenn die Luft aus der letzten Kammer heraustritt, so hat sie alle Schwefelsäure verloren, indem diese vom Wasser der Kammer aufgenommen worden ist.

Wird das Stickoxydgas durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten von salpetersaurem Kali bereitet, so scheint viel Salpeter auf solche Weise zersetzt zu werden, dass Stickgas entwickelt wird, denn oft ist das Resultat von gleichen Materien veränderlich und es geht mehr Salpeter darauf, als zur Entwicklung derjenigen Menge Stickoxydgases nöthig ist, welche zu einer schnellen Bildung von Schwefelsäure erforderlich ist. Man hat deshalb auf verschiedene andere Arten Stickoxydgas oder salpetrige Säure hervorzubringen gesucht. Z. B. man bringt ein Gemenge von Eisenvitriol, der von einem grossen Theile seines Krystallwassers befreit, aber nicht höher oxydirt ist, und Salpeter in ein cylindrisches Gefäss von Gusseisen, dessen Grösse sich nach der der Kammer richtet, und entwickelt durch Feuerung die Salpetersäure daraus. Beim Austausche der Bestandtheile dieser beiden Salze entsteht salpetersaures Eisenoxydul, welches sogleich auf die Art zersetzt wird, dass sich das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt und die Salpetersäure einem grossen Theile nach zu Stickoxydgas und salpetriger Säure reducirt wird und in dieser Gestalt in die Kammer gelangt. Damit sich die salpetrige Säure nicht sogleich condensire, ehe sie sich einigermaßen gleichförmig in dem Gemenge von Schwefligsäuregas und atmosphärischer Luft, welches die Kammer zuvor enthält, hat verbreiten können, so hat man kein Wasser in der Kammer, sondern treibt, nachdem sich die Gase mit einander vermischt haben, wozu man ihnen einige Stunden Zeit lässt, eine bestimmte Menge Wasser in Dampfgestalt aus einem kleinen Dampfkessel hinein, worin es mit grosser Heftigkeit kochen muss, damit sich die Wasserdämpfe schnell überall verbreiten können. Einige Augenblicke nachher kann man hören, wie die Schwefelsäure in Tropfen in der Kammer herunter regnet. Eine andere Art, zu diesem Endzwecke Stickoxydgas zu erhalten, ist, dass man in einer Glasretorte braunen Syrup mit gewöhnlicher Salpetersäure



(Scheidewasser) zusammen kocht, und das sich dabei erzeugende Stickoxydgas durch eine Röhre in die Kammer leitet; in der Retorte bildet sich, durch Zersetzung des Zuckers, Oxalsäure, welche einen Handelsartikel ausmacht und die Kosten des Scheidewassers und des Syrups bezahlt.

Das schwefelsäurehaltige Wasser, welches sich auf dem Boden der Bleikammer findet, wird unter Fortsetzung der Operation immer reicher an Säure und erhält danach ein größeres specifisches Gewicht. Wenn es ein specifisches Gewicht von 1,35 bis 1,45 erlangt hat, so wird es in eine Bleipfanne abgezapft, worin es gekocht wird, bis es nahe 1,75 spec. Gewicht bekommt. Das Wasser ist nämlich flüchtiger, als die wasserhaltige Säure, und verdunstet deshalb mit Hinterlassung der Säure; um aber alles Wasser wegzuschaffen, welches auf diese Weise abgeschieden werden kann, ist eine höhere Temperatur erforderlich, als das Blei ertragen kann, weshalb dann die Säure in große Retorten von Glas oder in Destillirkessel von Platin gezapft und darin weiter erhitzt wird, und so lange, als noch Wasser überdestillirt. Dieses Wasser ist schwach säuerlich und wird aufbewahrt, um als Wasser in der Kammer benutzt zu werden. Die concentrirte Säure lässt man dann erkalten und leitet sie in große Gefäße von Glas oder Fayence, die man *Dame-Jeanne* nennt, und mit Pfropfen von Fayence, die durch geschmolzenen Schwefel befestigt und darüber überbunden werden, um die Abstoßung des Schwefels zu verhindern, verschlossen sind. Diese Gefäße werden, mit Stroh umgeben, in Körben verwahrt; denn im Falle sie zerbrechen, zerstört die ausfließende Säure Alles, was sie trifft.

Die auf diese Weise bereitete, im Handel vorkommende, sogenannte englische Schwefelsäure ist nun *wasserhaltige Schwefelsäure*, welche von allem Ueberschusse an Wasser befreit ist, und deren specifisches Gewicht bei  $+ 12^{\circ}$  1,85 sein muss. Sie enthält indess verschiedene fremde Materien, welche theils von dem Wasser herrühren, welches auf den Boden der Kammer gegossen wird, theils aus schwefelsaurem Blei bestehen, das von der Bekleidung der Kammer aufgenommen ist, und theils aus saurem schwefelsauren Kali, welches daher stammt, dass, bei Verbrennung des Schwefels mit Salpeter, Theile des Salzes entweder umhergeworfen oder von dem Dampfe mit fortgerissen werden. Die Unreinigkeiten belaufen sich biswei-

len bis auf  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Procent vom Gewichte der Säure. Eine durch das Kalisalz verunreinigte Schwefelsäure kann durch gehöriges Einkochen bis zu 1,9 spec. Gewicht erhalten, welches dann eine sehr verunreinigte Säure anzeigt. Die Nordhäuser Schwefelsäure enthält etwas schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Eisenoxyd.

Die Schwefelsäure enthält oft noch andere fremde Einmengen, wodurch sie für gewisse Zwecke unanwendbar wird, z. B. Salpetersäure oder Stickoxyd, und arsenige Säure. Die Entfernung der erstern hat die größten Schwierigkeiten gemacht, weil sie bei der Destillation der Säure mitfolgt, aber so, dass der Stickoxydgehalt im Rückstand fortwährend zunimmt. Pelouze ist es jedoch gelungen, eine sehr einfache Methode zu finden, um die Schwefelsäure davon zu befreien. Man vermischt concentrirte Schwefelsäure mit zwei oder drei Tausendtheilen ihres Gewichts schwefelsaurem Ammoniak und erhitzt sie damit bis nahe zu ihrem Siedepunkte. Sobald die Temperatur über  $+ 160^\circ$  gestiegen ist, zersetzt das Ammoniak die Salpetersäure oder das Stickoxyd auf die Weise, dass sich der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten der Salpetersäure oder des Stickoxydgases zu Wasser oxydirt, so dass der Stickstoff sowohl aus dem Ammoniak, als auch aus den beiden letztern in Gasform weggeht. Hierauf bleibt in der Schwefelsäure ein wenig schwefelsaures Ammoniak zurück, welches im Ueberschuss angewandt wurde, welches aber bei der Anwendung der Säure keine Nachtheile herbeiführt. Bei Abhandlung des Stickoxydgases werde ich beschreiben, wie man mit schwefelsaurem Eisenoxydul prüft, ob die Schwefelsäure eine der Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff enthält.

Wenn die Schwefelsäure aus unreinem Schwefel oder durch Verbrennung von Schwefelmetallen bereitet wird, so enthält sie Einmengen von arseniger und seleniger Säure, von Zinnoxid und selbst zuweilen auch Quecksilberoxyd. Es ist höchst wichtig, diese daraus zu entfernen, weil sie sich den meisten Präparaten mittheilen, zu deren Bereitung die Schwefelsäure angewandt wird. Zu diesem Zweck wird die Säure mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt, wobei das Blei, welches sie aus den Bleikammern aufgenommen hat, größtentheils daraus niederfällt. Dann leitet man Schwefelwasserstoff in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist.

worauf man das Gefäß verschließt und 24 Stunden in Ruhe läßt. Die Metalle schlagen sich dadurch als Schwefelmetalle daraus nieder. Dann wird die geklärte Säure abgegossen und durch Kochen von Schwefelwasserstoffgas und vielleicht entstandener schwefliger Säure befreit, und auch dadurch, wenn es nöthig ist, wieder concentrirt.

Im Uebrigen muss die Schwefelsäure, welche zum chemischen Gebrauche dienen soll, destillirt worden sein, wobei die nicht flüchtigen Stoffe in der Retorte zurückbleiben, nämlich schwefelsaures Bleioxyd, zweifach schwefelsaures Kali, ein wenig schwefelsaures Ammoniak nach der Abscheidung des Stickoxyds u. s. w.

Diese Operation ist schwer richtig zu bewerkstelligen, weil zur Destillation der Säure eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, und weil in dem Grade, als die Säure übergeht, die aufgelösten Materien zu Boden fallen, wodurch ein stoßweises Kochen entsteht, das entweder die Retorte mechanisch zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zersprengt, indem bei jedem Stoße eine Menge heißer Dämpfe mit Hefigkeit übergetrieben werden. Diesen Uebelständen kann indessen vorgebeugt werden, wenn man die Operation so einrichtet, dass der Boden der Retorte nicht erhitzt, sondern dass die Destillation mittelst von den Seiten und von oben angebrachter Wärme bewirkt wird, wodurch die Destillation sowohl stark als sicher vor sich geht. Was die Einzelheiten bei dieser Operation betrifft, so verweise ich auf den Artikel: Destillation im letzten Theile. Gay-Lussac schreibt vor, einen zusammengewickelten Platindraht in die Retorte zu legen, wobei sich die Säure von diesem aus in Dämpfe verwandelt; dies dauert aber nur eine Zeit lang, und sobald sich das schwefelsaure Bleioxyd gefällt hat, so entsteht wieder das stoßende Kochen und die Gefahr, sowohl die Gefäße, als die Säure zu verlieren. Im Allgemeinen ist es am sichersten, die Säure vor der Destillation durch Schwefelwasserstoffgas von allen metallischen Einmengungen zu befreien, darauf durch Verdunstung in einem offenen Gefäß wieder zu concentriren, ein wenig schwefelsaures Ammoniak zuzusetzen und dann in einem Sandbade der Destillation zu unterwerfen, worin das Kochen ohne Stoßen und ohne die Gefahr des

Uebersteigens stattfindet. Dies führt allerdings einen Umweg herbei, aber man erhält immer ein sicheres Präparat.

Die Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht ist eine klare, farblose, ölarartige Flüssigkeit, die man ehemals *Vitriolöl* oder *Vitriolsäure* nannte. Sie gehört zu den am wenigsten flüchtigen Flüssigkeiten und kocht erst bei  $+ 326^{\circ}$ . Dabei ist jedoch zu bemerken, dass eine wasserhaltigere Säure, d. h. die ein geringeres specifisches Gewicht besitzt, bei einer um so niedrigeren Temperatur kocht, je mehr sie Wasser enthält, und dass dabei nur Wasserdämpfe entweichen, während beim Kochen der concentrirten Säure diese selbst in Dämpfen aufsteigt. Das beim Kochen gebildete Gas verdichtet sich leicht zu einem dicken, weißen und schweren Rauche, welcher sauer riecht und leicht zum Husten reizt. Die Nordhäuser rauchende Säure erstarrt bei  $- 12^{\circ}$  zu einer, aus kleinen Krystallnadeln zusammengesetzten Masse. Die gewöhnliche wasserhaltige Säure erstarrt erst bei  $- 34^{\circ}$  und bildet dann oft regelmäßige, plattgedrückte sechseitige Prismen.

Sie besteht aus 1 Atom Schwefelsäure und 1 At. Wasser; ihr Atomgewicht ist  $= 613,644$ , und sie enthält in 100 Theilen 81,67 Th. Schwefelsäure und 18,33 Th. Wasser.

Die Schwefelsäure hat ein starkes Streben sich mit Wasser zu verbinden, so dass sie, in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht und dabei an Gewicht und Umfang zunimmt, aber auch zugleich verdünnt wird. Mischt man dieselbe mit Wasser, so entsteht Wärme, und zwar in einem solchen Grade, dass die Vermischung mit einer gewissen Vorsichtigkeit gemacht werden muss, wenn nicht die Flüssigkeit zum Theil mit Explosion umhergeschleudert, oder das Gefäß, wenn es von Glas ist, zersprengt werden soll. Man muss daher nicht das Wasser zur Säure, sondern diese zum Wasser gießen. Am besten geschieht dies, wenn man das Wasser in eine wirbelnde Bewegung versetzt und dann die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingießt, damit die Vereinigung der Säure mit dem Wasser nicht am Glase selbst, sondern mitten in der Flüssigkeit vor sich geht, auch die concentrirte Säure keine Zeit behält, zu Boden zu sinken. Sonst pflegt man auch dem Wasser nur kleinere Quantitäten Schwefelsäure auf einmal zusetzen und das Gemisch jedesmal eine Weile umzuschütteln.

Mischt man einen Theil Schnee mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure von  $0^{\circ}$ , so wird die Temperatur der Mischung  $+ 100^{\circ}$ . Lässt man diese nachher bis auf  $0^{\circ}$  erkalten und mengt sie dann mit dreimal so viel Schnee, so entstehen  $20^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  Kälte. Die Ursache davon ist, dass die Säure zuerst Wasser chemisch als Krystallwasser bindet, und dass dabei, wie bei allen chemischen Verbindungen, eine Quantität Wärme entwickelt wird, dass aber nachher, wenn man der erkalteten Säure noch mehr Schnee zusetzt, dieser von der flüssigen Säure aufgelöst wird und von ihr Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüssig zu werden, ganz so, wie es der Fall ist, wenn Salze durch Lösung im Wasser geschmolzen werden.

Bei Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wird das Volumen des Gemisches, nach dem Abkühlen, kleiner, als das Volumen von beiden zusammengenommen vorher war. Gleiche Theile Säure und Wasser, gemischt und zu ihrer ursprünglichen Temperatur abgekühlt, verlieren  $\frac{29}{1000}$ , oder ziemlich 3 Procent, von ihrem ersten Volumen. Man schrieb diesem Zusammenziehen anfänglich die Wärmeentwicklung beim Zusammenmischen der Säure und des Wassers zu; auch lässt sich nicht leugnen, dass dasselbe zur Erhöhung der Temperatur etwas beitragen mag. Indessen hat die Erfahrung nachher bewiesen, dass sie eigentlich von der chemischen Vereinigung der wasserhaltigen Säure mit einem neuen Antheile Wassers herrühre, und man hat nachher gefunden, dass es Flüssigkeiten giebt, die beim Zusammenmischen Wärme entwickeln, ungeachtet das Gemisch nachher bei gehöriger Abkühlung ein größeres Volumen einnimmt, als die gemischten Flüssigkeiten vor der Vermischung einnahmen, wie z. B. Weingeist und Wasser, wenn sie in gewissen Verhältnissen vermischt werden. Wenn sich die Schwefelsäure beim Vermischen erhitzt, so entstehen eigene bestimmte Verbindungen; setzt man z. B. zu einer Säure von 1,85 spec. Gewicht noch einmal so viel Wasser, als sie zuvor enthält, d. h. 18,5 Theile Wasser zu 100 Th. Säure, so erwärmt sich die Säure sehr stark. Nach dem Erkalten bis zu  $+ 16^{\circ}$  ist ihr spec. Gewicht 1,78, und bei  $+ 4^{\circ}$  schieft sie in Krystallen an, welche sich bei allen Temperaturen unter  $+ 4^{\circ}$  erhalten. Fügt man etwas weniger Wasser hinzu, so dass ein Theil der Säure flüssig bleibt, so erhält

man sehr regelmässige Krystalle, von welchen die flüssige Säure abgegossen werden kann. Die krystallisirte Säure kann als wasserhaltige Schwefelsäure mit Krystallwasser betrachtet werden. Setzt man zu 100 Theilen wasserhaltiger Säure 37 Th. Wasser, so findet die grösste Zusammenziehung des Volumens beider durch die Verbindung statt, und die Säure und das Wasser enthalten nun gleich viel Sauerstoff. Aus der Zusammenziehung sieht man, dass hier eine chemische Verbindung entsteht, obgleich diese dann nicht durch Krystallisation abgeschieden werden kann, weil sie bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft liquid ist. Die Schwefelsäure scheint demnach sich mit Wasser in vier verschiedenen Verhältnissen chemisch verbinden zu können, welche sich unter sich verhalten wie 1, 2, 4 und 6. Die erste Verbindung sind die blättrigen Krystalle in der rauchenden Schwefelsäure, die zweite ist die gewöhnliche wasserhaltige Schwefelsäure, ( $= \text{H}\ddot{\text{S}}$ ), die dritte ist die krystallisirende, welche 1,78 spec. Gewicht hat, ( $= \text{H}^2\ddot{\text{S}}$ ), und die vierte, von 1,632 spec. Gewicht, ist diejenige, in welcher Säure und Wasser gleiche Mengen Sauerstoff enthalten ( $= \text{H}^3\ddot{\text{S}}$ ).

Hess hat die relativen Wärmequantitäten untersucht, welche sich entwickeln, wenn sich 1 Atom Schwefelsäure mit 1, 2, 3 u. s. w. At. Wasser vereinigt. Als Resultat seiner Versuche giebt er an, dass diese Wärmequantitäten bestimmte Multipla von dem Wärme-Quantum sind, welches entwickelt wird, wenn man die Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 6 At. Wasser,  $\text{H}^6\ddot{\text{S}}$ , mit mehr Wasser vermischt. Wird dieses Quantum  $= 1,0$  angenommen, so ist die Wärme, welche bei der Vermischung von  $\text{H}^3\ddot{\text{S}}$  mit Wasser frei wird,  $= 2,0$ , die von  $\text{H}^2\ddot{\text{S}} = 3,0$ , die von  $\text{H}\ddot{\text{S}} = 5,0$  und die von wasserfreier Schwefelsäure,  $\ddot{\text{S}}$ ,  $= 13,0$ .

Folgende von Dalton gelieferte Tabelle zeigt, wie viel reine Schwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte enthalten ist. Die dritte Columne giebt den Siedepunkt des Gemenges in Fahrenheit'schen Graden an, die ich, um Brüche zu vermeiden, nicht reducirt habe.

Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahr- renheit.	Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahr- renheit.
1,850	81	620°	1,769	67	422
1,849	80	605	1,757	66	410
1,848	79	590	1,744	65	400
1,847	78	575	1,730	64	391
1,845	77	560	1,715	63	382
1,842	76	545	1,699	62	374
1,838	75	530	1,684	61	367
1,833	74	515	1,670	60	360
1,827	73	501	1,650	58,6	350
1,819	72	487	1,520	50	290
1,810	71	473	1,408	40	260
1,801	70	460	1,300	30	240
1,791	69	447	1,200	20	224
1,780	68	435	1,100	10	218

Dalton merkt dabei an, dass der Unterschied in dem specifischen Gewichte zwischen der 81- und 68procentigen Säure zu gering ist, um die Procente der wasserfreien Säure mit voller Sicherheit bestimmen zu können, und dass es daher zuverlässig ist, entweder den Siedepunkt zu beobachten, oder zu untersuchen, wie viel Wasser erfordert wird, die Säure bis zu dem specifischen Gewichte von 1,78 zu verdünnen.

Ueber den Gehalt der gemeinen Schwefelsäure an wasserhaltiger und wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten hat neuerlich Ure folgende glaubwürdige Tabelle geliefert:

Wasser- haltige Säure.	Spec. Gew.	Wasser- freie Säure.	Wasser- haltige Säure.	Spec. Gew.	Wasser- freie Säure.
100	1,8485	81,54	94	1,8336	76,85
99	1,8475	80,72	93	1,8290	75,83
98	1,8460	79,90	92	1,8233	75,02
97	1,8439	79,09	91	1,8179	74,20
96	1,8410	78,28	90	1,8115	73,39
95	1,8376	77,40	89	1,8043	72,57

Wasser- haltige Säure.	Spec. Gew.	Wasser- freie Säure.	Wasser- haltige Säure.	Spec. Gew.	Wasser- freie Säure.
88	1,7962	71,75	51	1,3977	41,58
87	1,7870	70,94	50	1,3884	40,77
86	1,7774	70,12	49	1,3788	39,95
85	1,7673	69,31	48	1,3697	39,14
84	1,7570	68,49	47	1,3612	38,32
83	1,7465	67,68	46	1,3530	37,51
82	1,7360	66,86	45	1,3440	36,69
81	1,7245	66,05	44	1,3345	35,88
80	1,7120	65,23	43	1,3255	35,06
79	1,6993	64,42	42	1,3165	34,25
78	1,6870	63,60	41	1,3080	33,43
77	1,6750	62,78	40	1,2999	32,61
76	1,6630	61,97	39	1,2913	31,80
75	1,6520	61,15	38	1,2826	30,98
74	1,6415	60,34	37	1,2740	30,17
73	1,6321	59,55	36	1,2654	29,35
72	1,6204	58,71	35	1,2572	28,54
71	1,6090	57,89	34	1,2490	27,72
70	1,5975	57,08	33	1,2409	26,91
69	1,5868	56,26	32	1,2334	26,09
68	1,5760	55,45	31	1,2260	25,28
67	1,5648	54,63	30	1,2184	24,46
66	1,5503	53,82	29	1,2108	23,65
65	1,5390	53,00	28	1,2032	22,83
64	1,5280	52,18	27	1,1956	22,01
63	1,5170	51,37	26	1,1876	21,20
62	1,5066	50,55	25	1,1792	20,38
61	1,4960	49,74	24	1,1706	19,57
60	1,4860	48,92	23	1,1626	18,75
59	1,4060	48,11	22	1,1549	17,94
58	1,4660	47,29	21	1,1480	17,12
57	1,4560	46,58	20	1,1410	16,31
56	1,4460	45,68	19	1,1330	15,49
55	1,4360	44,85	18	1,1246	14,68
54	1,4265	44,03	17	1,1165	13,86
53	1,4170	43,22	16	1,1090	13,05
52	1,4073	42,40	15	1,1019	12,23



Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
14	1,0953	11,41	7	1,0477	5,71
13	1,0887	10,60	6	1,0405	4,89
12	1,0809	9,78	5	1,0336	4,08
11	1,0743	8,97	4	1,0268	3,26
10	1,0682	8,15	3	1,0206	2,446
9	1,0614	7,34	2	1,0140	1,63
8	1,0544	6,52	1	1,0074	0,8154

Diese Tabelle ist auf die Temperatur von  $+ 25\frac{1}{2}^{\circ}$  berechnet, und Ure dringt darauf, die Temperatur bei Wägung der Säure genau zu beobachten, weil 6 Grade das specifische Gewicht derselben um 0,005 verändern, und concentrirte Säure, die bei  $+ 15\frac{1}{2}$  Grade 1,848 wiegt, bei  $+ 100^{\circ}$  nur noch ein specifisches Gewicht von 1,772 hat.

Die concentrirte Schwefelsäure oxydirt in der Wärme Metalloide und Metalle, indem sie durch diese zu schwefliger Säure reducirt wird, welche gasförmig entweicht. In den meisten Fällen vereinigt sich der oxydirte Körper mit unzersetzter Schwefelsäure, wobei sich die entstandene Verbindung, welche meistentheils in der concentrirten Säure unlöslich ist, in fester Gestalt absetzt. Ist die Säure mit mehr als mit ihrem gleichen Gewicht Wassers vermischt, so oxydirt sie keine anderen Metalle, als die, welche Wasser zersetzen können, und welche sich dann, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, auf Kosten des Wassers oxydiren und die Bildung eines schwefelsauren Salzes veranlassen, welches von der verdünnten Säure aufgelöst wird.

Die Schwefelsäure treibt andere Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen bei Temperaturen aus, die unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure liegen. Dagegen kann sie bei Temperaturen, welche viel darüber liegen, durch viel schwächere aber feuerbeständige Säuren ausgetrieben werden, und dies wird bedeutend erleichtert, wenn sie mit einer Atmosphäre umgeben ist, die Wassergas enthält, mit dem sie sich dann zu wasserhaltiger Schwefelsäure verbindet. Im entgegengesetzten Fall bedarf sie zu ihrer Austreibung einer viel höhern Temperatur,

in welcher sie sich dann in schwefligsaures Gas und in Sauerstoffgas zersetzt.

Auf Körper organischen Ursprungs wirkt die concentrirte Schwefelsäure im Allgemeinen auflösend. Bekommt man ein wenig davon an die Finger, so fühlen sie sich gegen einander schlüpfrig an, indem die Säure die Oberfläche der Oberhaut auflöst und ihr eine Glätte ertheilt, die sie vorher nicht besaß. Wäscht man die Säure sogleich wieder mit Wasser weg, so ist die zurückbleibende Oberhaut dünner, als vorher, und wird beim Trocknen braun, hart und runzlich. Darauf wird sie allmähig von unten her durch eine neue Oberhaut ersetzt. Lässt man die Säure länger auf die Haut wirken, so wird die Oberhaut ganz aufgelöst, die Stelle wird schmerzhaft und geht in ein Geschwür über, welches unter Eiterung wieder heilt und eine Narbe zurücklässt. Verschluckte concentrirte Schwefelsäure löst die Membranen der Speiseröhre und des Magens auf und bewirkt dadurch unbedingt den Tod. Hat man eine verdünnte Schwefelsäure auf Kleider oder auf die bloße Haut bekommen, so bewirkt sie anfangs keine Veränderung; aber das Wasser verdunstet dann allmähig und lässt die Säure concentrirter zurück, wodurch nachher die Stelle auf der Haut schmerzhaft wird und auf den Kleidern ein weiches Magma entsteht, welches herausfällt und ein Loch mit netten Rändern zurücklässt.

Viele organische Stoffe werden von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte aufgelöst, ohne dass sie sich dadurch in ihrer Zusammensetzung verändern. Die in Wasser unlöslichen können darauf durch Eintropfen der Säure in Wasser unverändert wieder ausgefällt werden. Andere werden dadurch zersetzt, ohne dass die Schwefelsäure in ihrer Zusammensetzung angegriffen wird. Die Lösung färbt sich anfangs gelb, dann braun und zuletzt schwarz. Das Streben der Säure, sich mit Wasser zu vereinigen, erzeugt Wasser aus den Bestandtheilen des aufgelösten Körpers, und in dem Maße, wie dies fortschreitet, entsteht gleichzeitig immer mehr von einem braunen oder schwarzen Körper, welcher die Flüssigkeit färbt und welcher dann durch Wasser daraus niedergeschlagen werden kann. In vielen Fällen entstehen eigene Verbindungen

mit der Säure, die sich nicht trennen lassen, weder durch Wasser, noch durch Basen. Dann wird meistens eine gepaarte Schwefelsäure gebildet. Ob dies geschehen sei, entdeckt man leicht dadurch, dass man die Säure mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit von dem, was dabei niedergeschlagen sein kann, durch Filtration trennt, und mit kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Baryterde, oder mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt. Der nicht gepaarte Theil der Schwefelsäure bildet dann mit diesen Basen ein unlösliches Salz, welches niederfällt, während der gepaarte Theil damit ein lösliches Salz bildet. Kohlensaure Kalkerde verdient hierbei als Prüfungsmittel den Vorzug, weil einige unter den gepaarten Schwefelsäuren mit der Baryterde oder dem Bleioxyd sehr schwer lösliche Salze geben. Bei der Bildung der gepaarten Schwefelsäuren ist es meistens der Fall, dass die Säure den organischen Körper zunächst auflöst und sich damit vereinigt in Gestalt eines ganz einfach aufgelösten Körpers, den Wasser oder eine Base vollkommen wieder abcheiden, wenn sie sogleich nach erfolgter Auflösung angewandt werden. Aber nach 10 bis 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, und nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde bei gelinder Erwärmung, hat eine Umsetzung zwischen den Grundstoffen stattgefunden, und ein Theil der Schwefelsäure hat sich mit einem Paarling vereinigt, und ist nun eine gepaarte Schwefelsäure geworden. Dabei findet gewöhnlich eine Wasserbildung statt, wozu der organische Körper den Wasserstoff und zuweilen auch den Sauerstoff liefert. Zuweilen liefert dazu die Säure den Sauerstoff, während das Uebrige von dem Atom der zersetzten Säure als Bestandtheil in den Paarling eintritt, und in diesem Fall ist, wie im vorhergehenden angeführt wurde, die Sättigungscapazität der Schwefelsäure auf die Hälfte vermindert worden. Diese gepaarten Schwefelsäuren werden nicht von verdünnter Schwefelsäure hervorgebracht. Sie erfordern, dass die Säure entweder nur 1 Atom Wasser enthalte, oder wie in vielen Fällen selbst wasserfrei sei. Manche Körper, die mit der *ersten* keine gepaarte Schwefelsäure hervorbringen, bilden sie mit der letztern.

Verdünnte Schwefelsäure übt auf organische Körper, wenn man sie lange damit kocht, katalytische Einwirkungen aus, an denen zuweilen das Vereinigungsstreben der Säure zu einem

der hervorgebrachten Producte Theil nimmt, aber zuweilen scheint es auch keinen Theil daran zu nehmen.

Wird eine Lösung von organischen Körpern in concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, so fängt die Säure bald an, zersetzt zu werden und schwefligsaures Gas, entweder allein oder gemengt mit Kohlensäuregas, zu entwickeln. Ist die Quantität des aufgelösten gering, so geht die Zersetzung so weit, dass aller Kohlenstoff in Kohlensäure und aller Wasserstoff in Wasser verwandelt, und dass die vorher dunkle Säure wieder farblos wird. Enthielt der organische Körper Stickstoff, so bildet sich aus diesem mit einer Portion Wasserstoff Ammoniak, welches mit der Säure verbunden zurückbleibt. Man bedient sich dieses Umstandes, um eine durch hineingefallene organische Stoffe dunkelgefärbte Schwefelsäure wieder klar und farblos zu bekommen.

Die Schwefelsäure hat eine ausgedehntere Anwendung als irgend ein anderes chemisches Präparat. Sie ist so vielseitig, dass es hier nicht möglich ist, alle die Zwecke aufzuzählen, zu welchen sie angewendet wird. Sie wird auch in der Heilkunde als wichtiges inneres Heilmittel gebraucht, in welchem Fall sie aber immer vorher mit Sorgfalt von Arsenik und Blei befreit werden muss.

Verbindungen der Schwefelsäure mit unorganischen Körpern, die nicht in die Klasse der schwefelsauren Salze gehören.

*Schwefelsäure mit Schwefel.* Der Schwefel kann mit wasserfreier Schwefelsäure Verbindungen eingehen, die aber nichts Anderes als Auflösungen desselben in der Säure zu sein scheinen, in denen der aufgelöste Schwefel in keiner Weise den Sauerstoff mit der Säure theilt. 1 Th. Schwefel und 5 Th. wasserfreier Schwefelsäure bilden eine braune klare Flüssigkeit. Bei 7 Th. Säure erhält man eine grüne, und bei 10 Th. Säure eine schön blaue Flüssigkeit, die nun eine große Menge rauchender Schwefelsäure blau färben kann. Allein diese Verbindungen zersetzen sich wieder unter Entwicklung von schwefliger Säure, die sich zu liquider Säure condensirt, wenn das Gefäß verschlossen ist. Von Wasser werden sie augenblicklich zersetzt; es scheidet sich Schwefel ab und es entwickelt sich schweflig-

saures Gas, gerade sowie es bei der unterschwefligen Säure der Fall ist. Diese Verbindungen sind von Vogel in Baireuth entdeckt worden bei seinen Untersuchungen über die Natur der rauchenden Schwefelsäure. Schweigger fand, dass, wenn man Schwefel in die Vorlage legt, in welche man die wasserfreie Säure abdestillirt, und die Fugen, nachdem die meiste Luft aus dem Apparat durch die Wärme ausgetrieben ist, luftdicht verschliesst, nach beendigter Destillation die wasserfreie Schwefelsäure während des Erkaltens wieder von dem Schwefel, womit sie sich in der Vorlage verbunden hatte, zu der wasserhaltigen Säure in der Retorte, von der sie abdestillirt worden war, zurückgeht. Diese Thatsache scheint gegen die Idee zu streiten, dass man die braune Verbindung von Schwefel und Schwefelsäure als ein Oxyd von Schwefel betrachten könne.

*Schwefelsäure mit Schwefelsuperchlorid.* Es giebt eine zahlreiche, erst vor wenigen Jahren entdeckte Klasse von Verbindungen, in welchen eine Säure mit dem Superchlorid des Radicals der Säure verbunden ist, und über deren rationelle Zusammensetzung die Meinungen der Chemiker sehr getheilt gewesen sind, wie ich weiter unten zeigen werde. Die meisten dieser Verbindungen sind wasserfrei und werden durch Wasser auf die Weise zersetzt, dass sich das Radical des Superchlorids mit dem Sauerstoff des Wassers in eine Säure verwandelt, das Chlor aber mit dem Wasserstoff zu Salzsäure vereinigt. In einigen Fällen nimmt jedoch das Chlorid nicht denselben Platz wie eine Basis gegen die Säure ein; die Säure nimmt es dann wie einen Paaring auf und behält dabei die Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden, ohne dass sich das Superchlorid abscheidet.

Die Bildung der Nomenclatur für diese Verbindungen ist nicht leicht, wenn sie zugleich wohlklingend und bequem anwendbar sein soll. Wir können sie mit dem gemeinschaftlichen lateinischen Namen Aci-Chloridum bezeichnen, zusammengesetzt aus Acidum und Chloridum, woraus wir dann Aci-Chlorid bilden; und Verbindungen des Superchlorürs mit einer niedrigern Säurestufe können wir lateinisch Aci-Chloretum nennen; woraus dann Aci-Chlorür wird. Diese Verbindungen können in mehreren verschiedenen Verhältnissen stattfinden: 1 Atom Säure mit mehreren Atomen

Superchlorid, oder umgekehrt 1 At. Superchlorid mit mehreren Atomen Säure, und nach dieser Zusammensetzung müssen sie durch Namen unterschieden werden können. Wir wollen dann ein Zahlwort vor den Namen des Bestandtheils setzen, welcher zu mehreren Atomen in die Verbindung eingeht, z. B. Biaci-Chlorid, Triaci-Chlorid u. s. w., wenn die Säure 2 oder 3 At. auf 1 At. Superchlorid ausmacht; und Aci-Bi-Chlorid, Aci-Tri-Chlorid u. s. w., wenn 1 At. Säure mit 2 3 u. s. w. At. von dem Superchlorid verbunden ist. Der Name des Radicals wird dann immer vorangesetzt, und wenn keine Zahl ausgesetzt wird, so ist die Benennung entweder generell, oder sie setzt eine gleiche Atomenanzahl von beiden Bestandtheilen voraus.

Der Schwefel giebt zwei solche, bis jetzt bekannte Verbindungen, von denen die eine 1 At. Superchlorid und 2 At. Säure enthält und die andere aus 1 At. Superchlorid und 5 At. Säure besteht. Ich habe schon bei der Beschreibung der Verbindungen des Schwefels mit Chlor angeführt, dass das Superchlorid und Superchlorid des Schwefels nicht im isolirten Zustande, sondern nur in Verbindungen dargestellt werden können.

*Schwefel-Biaci-Chlorid* ist von Regnault entdeckt worden. Es wird erhalten, wenn man ein Gemenge von schwefligsaurem Gas mit seinem gleichen Volum, oder besser mit etwas mehr Chlorgas in einem Glasballon längere Zeit dem unmittelbaren Einfluss der Sonnenstrahlen aussetzt. Die Einwirkung geschieht sehr langsam und bedarf mehrerer Wochen. Das Chlor nimmt dabei  $\frac{1}{3}$  von dem Schwefel des schwefligsauren Gases auf und verwandelt sich damit in Superchlorid, welches mit der aus dem Uebrigen gebildeten wasserfreien Schwefelsäure zusammentritt. Die Verbindung condensirt sich zu einem ölähnlichen Liquidum, welches ein wenig von dem überschüssigen Chlorgase absorbirt enthält, das aber durch Schütteln mit Quecksilber und Abdestilliren mit Leichtigkeit abgeschieden werden kann. Ohne Ueberschuss an Chlorgas bildet sich die Verbindung noch viel schwieriger.

Schneller kann sie erhalten werden, wenn man in einen mit Chlorgas gefüllten Ballon ein ebenfalls wasserfreies Gemenge von Elaylgas ( $\text{CH}_2$ , S. 295.) und schwefligsaurem Gas einleitet. Die Gase condensiren dann einander und man erhält ein Gemenge von Elaylchlorid (Chloräther) und Schwefel-Biaci-

Chlorid, die aber nicht völlig getrennt werden können, weil sie fast gleich flüchtig sind und von denselben Lösungsmitteln aufgenommen werden.

Das Schwefel-Biaci-Chlorid ist ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum von stechendem und erstickendem Geruch. Bei  $+ 20^{\circ}$  ist sein specif. Gewicht = 1,659. Sein Siedepunkt ist nahe  $+ 77^{\circ}$ . Sein Gas hat nach Regnault's Versuchen 4,665 specif. Gewicht. Besteht das Gas aus 1 Vol. schwefligsaurem Gas und 1 Vol. Chlorgas, condensirt von 2 auf 1 Vol., so wiegt es 4,65714. Dasselbe Berechnungs-Resultat erhält man, wenn man es zusammengesetzt betrachtet aus 2 Vol. gasförmiger Schwefelsäure und 1 Vol. Schwefelsuperchlorid verbunden ohne Condensation zu 3 Vol. Schwefel-Biaci-Chlorid\*). Es enthält also:

	Procente.	Atome.
Schwefel . . . .	23,84 . . . .	3
Chlor . . . .	52,45 . . . .	6
Sauerstoff . . . .	23,71 . . . .	6.

Atomgewicht = 2531,45. Es ist demnach zusammengesetzt aus 1 At. Schwefelsuperchlorid und 2 At. Schwefelsäure =  $SGl^3 + 2 \bar{S}$ , und enthält in 100 Theilen 60,405 Th. Superchlorid und 39,595 Th. Säure.

Ueber wasserfreie Baryterde und Kalkerde kann es unverändert abdestillirt werden. Erhitzt man aber diese Erden in seinem Gas, so verbinden sie sich unter Feuererscheinung, wobei 3 At. von einem schwefelsauren Salz und 3 At. von einem Chlorür des Radicals der Erden entstehen. Durch Was-

\*) Nach folgender Rechnung:

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ Vol. Schwefelgas} \quad . . . = 2,22322 \\
 6 \text{ Vol. Chlorgas} \quad . . . = 14,64204 \\
 \hline
 16,86526,
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \text{was 2 Vol. Schwefelsuperchloridgas ausmacht, dessen specif. Gewicht die} \\
 \text{Hälfte davon ist} \quad \quad \quad = 8,43263 \\
 2 \text{ Vol. Schwefelsäure} = 5,53880 \\
 \hline
 13,97143,
 \end{array}$$

von dem  $\frac{1}{2}$  = 4,65714 ist.

ser wird es geradeauf in 3 At. Schwefelsäure und in 3 Aequivalente Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) zersetzt. Mit Alkohol vereinigt es sich unter so starker Wärme-Entwickelung, dass jeder einfallende Tropfen ein Zischen bewirkt wie ein eingetauchtes glühendes Eisen. Auch hierdurch wird das Superchlorid zersetzt in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, welche auf die Bestandtheile des Alkohols zersetzend einwirken. Es löst sich auch in Aether auf und verändert dabei dessen Zusammensetzung, wiewohl schwieriger, als die des Alkohols.

*Schwefel-Quinquaci-Chlorid.* Diese Verbindung ist von H. Rose entdeckt worden, der zu ihrer Bereitung die folgenden beiden Methoden angegeben hat.

a) Man lässt die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure sich in Schwefelchlorür,  $\text{SCl}_2$ , condensiren, während man das letztere ausen mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz abkühlt, so dass die Temperatur desselben unter  $0^\circ$  erhalten wird. Das Chlorür wird anfänglich braun, nimmt aber allmählig seine frühere gelbe Farbe wieder an. Die Zuleitung wird fortgesetzt, bis die Schwefelsäure anfängt, sich in fester Gestalt abzusetzen. Man hat dann eine Verbindung von 5 At. wasserfreier Schwefelsäure mit 2 At. Schwefelchlorür. Sobald diese Verbindung aus der sie abkühlenden Umgebung genommen wird, fängt sie an, sich auf die Weise zu zersetzen, dass sich schwefligsaures Gas entwickelt, indem sich Schwefel des Chlorürs auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt, und dies geschieht bei  $+ 10^\circ$  mit einer Heftigkeit, die dem Sieden ähnlich ist. Nach Beendigung dieser Gasentwickelung verträgt die Masse eine Erhitzung bis zu  $+ 100^\circ$ , ohne dass sie sich dadurch verändert, sofern man nicht zu wenig Schwefelsäure eingeleitet hatte, in welchem Fall Schwefelchlorür schon bei  $+ 40^\circ$  davon abdestillirt. Hat man die Schwefelsäure im Ueberschuss angewandt, so destillirt dieser davon ab, aber er ist nicht eher völlig übergegangen, als bis die Temperatur auf  $+ 100^\circ$  gestiegen ist. Man erhitzt dann die Verbindung in einem Destillations-Apparate, worin sie bei  $+ 145^\circ$  in's Sieden geräth, welchen Siedepunkt sie bis zu Ende unverändert behält. Das Destillat ist Schwefel-Quinquaci-Chlorid.

b) Man vermischt Schwefelchlorid,  $\text{SCl}_2$ , mit einer hinreichenden Portion Nordhäuser rauchender Schwefelsäure. Enthält das Chlorid Chlorür eingemengt, so wird dieses dabei in



Chlorid und in sich abscheidenden Schwefel zersetzt. Das Gemisch wird dann destillirt, wobei anfänglich schweflige Säure in Gasform übergeht; darauf folgt wasserfreie Schwefelsäure, und zuletzt kommt Schwefel-Quinquaci-Chlorid; in der Retorte bleibt wasserhaltige Schwefelsäure zurück, wovon eine kleine Portion mit dem Aci-Chlorid übergeht, von dem es aber durch eine vorsichtige Rectification befreit wird.

Das Schwefel-Quinquaci-Chlorid ist ein farbloses, schwerflüssiges, ölarziges Liquidum, welches im Ansehen der concentrirten Schwefelsäure ähnlich ist. Es raucht an der Luft, aber nicht so stark, wie wasserfreie Schwefelsäure. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der dem der Schwefelsäure oder schwefligen Säure nicht ähnlich ist. Sein specif. Gewicht ist bei  $+ 16^{\circ} = 1,818$ , sein Siedepunkt  $= + 145^{\circ}$ , und sein Gas hat nach H. Rose's Wägung 4,481 specif. Gewicht. Es löst sich in Wasser und wird zersetzt, wobei 1 Atom Aci-chlorid 6 At. Schwefelsäure und 3 Aequivalente Chlorwasserstoffsäure giebt. Sättigt man die saure Flüssigkeit mit Baryterde, so verhält sich die Menge der gebildeten schwefelsauren Baryterde zu der des Chlorbariums so, dass die Anzahl der Atome der erstern zweimal so groß ist, als die des letztern, wodurch die Zusammensetzung desselben sogleich in die Augen fällt. Gegen Alkohol und Aether verhält es sich wie das Biaci-Chlorid.

Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Schwefel . . .	29,91 . . .	6
Chlor . . .	32,91 . . .	6
Sauerstoff . . .	37,18 . . .	15.

Atomgewicht  $= 4034,94$ . Es ist gebildet aus 1 At. Schwefel-superchlorid und 5 At. Schwefelsäure  $= \text{SCl}^2 + 5 \text{S}$ . In Gasform besteht es aus 5 Vol. Schwefelsäuregas und 1 Vol. Superchloridgas, condensirt von 6 Vol. zu 5 oder zu demselben Volumen, welches die Säure hat. Sein Gas wiegt dann nach der Rechnung  $= 4,456$ .

Es ist lange die Frage gewesen, wie diese Verbindungen eines Radicals mit Sauerstoff und zugleich mit einem Salzbilder zusammengesetzt zu betrachten seien. Die erste Verbindung dieser Art wurde von H. Rose entdeckt und erforscht.

Sie war das Chrom-Biaci-Chlorid. Nachher entdeckte man noch viele andere derselben Art, sowohl mit einfachen, als auch mit zusammengesetzten Radicalen. Rose gab von Anfang an die hier aufgenommene Ansicht von ihrer Zusammensetzung, die aber später wieder bestritten wurde. Dumas stellte nämlich die Ansicht auf, dass, wenn ein Element in einer Verbindung durch ein anderes substituirt wird, ohne dass sich im Uebrigen die Bestandtheile der Verbindung in andere Verbindungen trennen, das substituierende Element die Rolle des substituirtens spiele. Dieser Ansicht gab er den Namen *Metalepie*. Nach ihr wird angenommen, dass 1 At. Sauerstoff nicht allein durch 1 Aequivalent Chlor, sondern auch durch das Atom oder Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers substituirt werden kann, z. B. durch 2 At. Stickstoff verbunden mit 4 At. Sauerstoff (Dumas' vapeur nitreuse), durch 1 At. schweflige Säure, durch 1 At. Kohlenoxyd u. s. w. Diese wenig wahrscheinliche Hypothese hat bei vielen Chemikern unserer Zeit Beifall gefunden, und gemäß derselben hat man das Schwefel-Biaci-Chlorid als eine Schwefelsäure betrachtet, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt sei =  $\text{SO}^2\text{Cl}$ . Diese Ansicht verneint sich jedoch dadurch von selbst, dass das Chlor in dieser Schwefelsäure keineswegs die Rolle des Sauerstoffs spielt; denn sie lässt sich nicht mit Wasser oder mit Basen verbinden, ohne dass die Phänomene eintreten, welche stattfinden müssen, wenn ein Superchlorid mit denselben in Berührung kommt, nämlich die Bildung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, oder von einem schwefelsauren Salz und einem Chlorür. Sie ist außerdem nur in dem Fall anwendbar, wo sich 1 At. Superchlorid mit 2 At. Säure verbindet; aber oben haben wir einen Fall kennen gelernt, wo das Superchlorid mit 5 At. Säure verbunden ist, und weiter unten werden wir noch eine andere Verbindung kennen lernen, in welcher sie zu einer andern relativen Atomenanzahl enthalten sind. Die Richtigkeit der Ansicht, nach welcher H. Rose die Zusammensetzung betrachtete, bestätigt sich außerdem noch dadurch, dass in dieser Art von Verbindungen das eigene Superchlorid des Radicals gegen Chloride von anderen Radicalen, sowohl elektropositiven, als auch elektro-negativen, ausgetauscht werden kann. Wir werden Verbindungen kennen lernen, in welchen z. B. das Chromsuperchlorid in dem Chrom-Biaci-Chlorid gegen eine gleiche Anzahl von Atomen anderer

Chlorverbindungen vertauscht ist, so wie auch Verbindungen von wasserfreier Schwefelsäure mit anderen Chlorverbindungen, welche ich aber alle erst bei der Lehre von den Salzen näher abhandeln kann. Die Existenz dieser Verbindungen zeigt, dass die Idee von einer Schwefelsäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 1 Aequivalent Chlor substituirt ist, ganz grundlos ist.

Mit *Brom* ist noch keine entsprechende Verbindung entdeckt worden.

*Schwefel-Biaci-Jodid* soll nach Lyon Playfair erhalten werden, wenn man trocknes schwefligsaures Bleioxyd mit Jod vermischt und destillirt. Das Jod verbindet sich theils mit dem Blei zu Jodblei und treibt den Sauerstoff aus dem Bleioxyd aus, theils mit Schwefel aus der schwefligen Säure, während Schwefel-Biaci-Jodid gebildet wird und überdestillirt. Es enthält einen kleinen Ueberschuss an Jod aufgelöst, der durch Schütteln mit Quecksilber und Abdestilliren abgeschieden wird. Man kann es auch erhalten, wenn man Jod in wasserfreiem Holzalkohol bis zur Sättigung auflöst, in die Lösung so lange schwefligsaures Gas leitet, bis sie farblos geworden ist, dann den Holzalkohol abdestillirt und den Rückstand im luftleeren Raume über Schwefelsäure stehen lässt, bis die letzten Portionen von Holzalkohol entfernt sind.

Das Biaci-Jodid ist ein farbloses, ölarartiges Liquidum von äußerst heissend saurem Geschmack, bewirkt auf der Haut schwer heilende Geschwüre, löst Schwefel auf und wird gelb, und dieser Schwefel geht bei der Destillation mit über. Im Uebrigen ist die Verbindung wenig untersucht.

Die wasserfreie Schwefelsäure geht mit einigen Sauerstoffsalzen, die durch die wasserhaltige zersetzt werden, Verbindungen ein, wie z. B. mit Salpeter. Diese Art von Verbindungen soll unter den Salzen abgehandelt werden.

## 2. Schweflige Säure.

Wenn Schwefel in der Luft verbrennt, so entsteht eine eigene, saure, erstickend riechende Gasart, welche *schweflige Säure* genannt wird.

Man kann die schweflige Säure auf mehrfache Weise bereiten, sowohl auf nassem, als auch auf trockenem Wege. Am

reinsten wird sie auf erstem Wege erhalten, wenn man in concentrirter Schwefelsäure ein Metall auflöst, welches nicht Wasser zu zersetzen vermag. Von diesen ist Kupfer das am wenigsten kostbare. Aber zuweilen hat man Antimon oder Quecksilber für andere Zwecke auf Kosten der Schwefelsäure zu oxydiren und kann dann die schweflige Säure, welche sich dabei entwickelt, benutzen.

Soll Kupfer angewandt werden, so schneidet man dünnes Kupferblech in schmale Streifen, oder man nimmt auch Kupferdraht oder Kupferdrehspäne. Man schüttet sie in einen Glaskolben, übergießt sie darin mit Schwefelsäure und verschließt dann die Oeffnung des Kolbens mit einem Kork, durch welchen zur Auffangung des Gases ein gebogenes Glasrohr gesteckt ist. Der Kolben wird in einem Sandbade erhitzt, und wenn das schwefligsaure Gas die Luft aus dem Apparate ausgetrieben hat, wird das Gas über Quecksilber aufgefangen, weil es in Wasser sehr löslich ist.

Auf trockenem Wege kann es bereitet werden, wenn man 5 Theile fein geriebenen Braunsteins (natürlichen Mangansuperoxyds) mit 4 Th. fein geriebenen Schwefels, oder 5 Th. Kupferoxyds mit 3 Th. Schwefels mengt und das Gemenge in einer Retorte erhitzt, die zur Auffangung des Gases mit einem Ableitungsrohr versehen ist. Der Schwefel oxydirt sich dann auf Kosten des Metalloxyds, und das Metall bleibt zuletzt mit Schwefel verbunden zurück. Man muss dabei einen Ueberschuss an Schwefel, sowie auch eine zu starke Hitze vermeiden, weil man sonst ein durch Schwefeldämpfe rauchiges Gas erhält, welches auf das Gefäß, worin man es auffängt, Schwefel absetzt.

Zur Bereitung des Gases im Großen, wo man beabsichtigt, kohlen-saures Alkali damit zu sättigen, um schwefligsaure Salze darzustellen, verbrennt man Schwefel in einem gelinde erhitzten Cylinder von gebranntem Thon und leitet das Gas davon mittelst eines Saugapparats (siehe Art. Saugapparat im letzten Theile) durch die Flüssigkeit. Dieser veranlasst in Folge des Saugens einen Luftstrom, welcher zunächst in den Cylinder eintritt, worin der Sauerstoff der Luft durch Verbrennung des Schwefels in schweflige Säure verwandelt und darauf in die alkalische Flüssigkeit, von der die schweflige Säure absorbirt wird, so dass nur Stickgas und das durch die

schweflige Säure aus dem kohlen sauren Alkali angetriebene Kohlensäuregas in den Saugapparat gelangen.

Eine andere, zu demselben Zweck sehr vortheilhafte Bereitungsmethode besteht darin, dass man in einer Retorte trockne und grob zerstoßene Holzkohle mit so viel concentrirter Schwefelsäure vermischt, dass das Gemenge eine feuchte, zusammenhängende, aber nicht flüssige Masse bildet, durch welche Beschaffenheit auch die Gefahr des Uebersteigens während der Gasentwicklung vermieden wird. Man erhitzt die Retorte gelinde in einer Sandkapelle, wobei sich die Kohle auf Kosten der Schwefelsäure zu Kohlensäuregas oxydirt und sich ein Gemenge von 2 Volumenth. Schwefligsäuregas und 1 Th. Kohlensäuregas entwickelt. Darum beschränkt sich auch die Anwendung dieser Methode nur auf solche Fälle, wobei die Gegenwart des Kohlensäuregases nichts schadet. Die Operation kann so lange fortgesetzt werden, als noch Schwefelsäure unzersetzt übrig ist; das Kohlenpulver bleibt zuletzt trocken in der Retorte zurück, welche man auf diese Weise zu verlieren nicht Gefahr läuft. Diese Methode ist von Knezaurek angegeben worden.

Die schweflige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ein Gas; bei höheren Graden von Kälte aber und durch starken Druck, z. B. von 3 bis 5 Atmosphären, kann sie zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Um liquide schweflige Säure zu erhalten, verfährt man, nach Bussy's Vorschrift, auf folgende Weise: Man leitet zuerst Schwefligsäuregas durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, um es von aller Feuchtigkeit zu befreien. Hierauf lässt man es in einen Glaskolben treten, welcher mit einem Gemenge von 1 Th. feingeriebenem Kochsalz und 2 Th. Schnee oder zerstoßenem Eis umgeben ist. Hierdurch wird das Gefäß bis zu  $-18^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  abgekühlt, wodurch das Gas ohne alle Beihülfe eines stärkern Druckes condensirt und liquid wird. Es stellt nun eine farblose, klare, sehr flüchtige Flüssigkeit von ungefähr 1,45 spec. Gewicht dar, welche schon bei  $-10^{\circ}$  kocht. Sie kann sich indess bei einer noch höhern Temperatur der umgebenden Luft liquid erhalten, weil sie durch ihre eigene Verdunstung sich unter  $-10^{\circ}$  abkühlt. Bei  $-80^{\circ}$  (einer Temperatur, die nur durch Anwendung von fester Kohlensäure und Aether hervor gebracht werden kann) erstarrt nach Mitchell's Versuchen

die schweflige Säure, wobei der erstarrte Theil in dem noch flüssigen zu Boden sinkt. Wird sie in Wasser getropft, welches einige Grade über 0° Temperatur hat, so verflüchtigt sich sogleich ein Theil, ein anderer löst sich im Wasser auf, und noch ein anderer Theil sinkt, als ein schwerer ölarziger Körper, zu Boden. Wird sie in diesem Zustande mit einem festen Körper, z. B. einer Glasröhre, berührt, so geräth sie in's Kochen, und das Wasser wird so stark abgekühlt, dass es auf der Oberfläche, oder selbst durch seine ganze Masse gefriert. Die liquide schweflige Säure ist so flüchtig, dass, wenn man auf eine mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Weingeistthermometers bei + 10° schweflige Säure tropft, das Thermometer in der Luft bis — 57° und im Vacuum bis zu — 68° sinkt. Quecksilber gefriert in der Thermometerkugel. Wird Chlor-, Ammoniak- oder Cyangas durch eine kleine Glaskugel geleitet, welche mit Baumwolle umgeben, die mit schwefliger Säure befeuchtet ist, so wird diese Kugel so abgekühlt, dass die Gase ohne alle Hülfe eines stärkern Drucks condensirt werden.

Bei gewöhnlicher Lufttemperatur ist die schweflige Säure ein farbloses Gas von dem erstickenden Geruch des verbrennenden Schwefels und einem ähnlichen, sehr unangenehmen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 2,247. Sie ist nicht allein untauglich zum Einathmen, sondern die eingeathmete Luft erregt auch, wenn sie nur eine geringe Einmischung davon enthält, Husten mit Symptomen von Affection der Luftröhre und der Lungen, und sie kann dadurch tödtlich werden, auch wenn sie nur in geringer Menge eingeathmet wird. Außerdem hat sie das Vermögen, die Verbrennung anderer Körper zu verhindern, so dass eine Einmischung von schwefligsaurem Gas in der Luft, die zu einem brennenden Körper strömt, das Feuer erstickt. Ein wenig Schwefel auf dem Herde eines Kamins angezündet, in dessen Schornstein der Ruß in Brand gerathen ist, verfehlt selten, das Feuer darin zu löschen. Es wird sowohl von Wasser, als Alkohol in Menge aufgesogen. Nach Saussure nimmt 1 Maß Wasser  $43\frac{3}{4}$  M. und 1 M. Alkohol  $115\frac{3}{4}$  M. schwefligsaures Gas auf. Diese Sättigung von Wasser oder Alkohol mit dem Gase geschieht einfach dadurch, dass man letzteres durch eine Röhre so lange in die kalt erhaltene Flüssigkeit leitet, als es noch davon absorhirt wird. Das spec. Gewicht des damit gesättigten Wassers ist, nach

Feurerooy, 1,04, nach Thomson 1,05, und enthält nur 4 Procent seines Gewichts Säure. Durch Kochen wird das Gas wieder vollständig ausgetrieben, so dass das reine Wasser übrig bleibt. In einem offenen Gefäße der Luft ausgesetzt oder längere Zeit in einer schlecht verschlossenen Flasche aufbewahrt, nimmt diese Flüssigkeit Sauerstoff auf, indem sich die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Dasselbe geschieht; wenn man braunes Bleisuperoxyd hineinschüttet, wodurch ihr Geruch augenblicklich verschwindet.

Leitet man feuchtes Schwefligsäuregas in ein bis  $-10^{\circ}$  bis  $15^{\circ}$  abgekühltes Gefäß, so erhält man, nach A. de la Rive, eine starre Verbindung von schwefliger Säure mit Wasser, die sich in Gestalt dünner, farbloser Krystallblättchen auf den Wänden absetzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn die liquide schweflige Säure in der Luft verdunstet; sie bildet sich in diesem Falle durch die Verdichtung der Luftfeuchtigkeit, ist aber dann mit Eis gemengt. Da sie nur unter  $-5^{\circ}$  bestehen kann, so fängt sie, sobald die Lufttemperatur über diesen Grad hinaus steigt, Schwefligsäuregas auszudunsten an, und ist die Temperatur der umgebenden Luft über  $0^{\circ}$ , so verwandeln sich die Krystalle augenblicklich in Wasser und Schwefligsäuregas. Sie haben einen nicht unangenehm sauren Geschmack und bestehen, nach einer annähernden Analyse aus  $\frac{1}{3}$  Wasser und  $\frac{1}{3}$  Säure. Hiernach würde das Wasser darin 7mal so viel Sauerstoff enthalten, als die Säure. Dieses ungewöhnliche Verhältniss von Wasser, welches man auch bei der krystallisirten Verbindung von Wasser mit Chlor findet, scheint den Verbindungen eigen zu sein, die das Wasser bei sehr niedrigen Temperaturen mit anderen Körpern eingeht.

Die schweflige Säure ist eine der schwächsten Säuren und wird, mit Ausnahme der Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure, von allen übrigen ausgetrieben.

Phosphor- und Schwefel-Wasserstoffgas werden von der schwefligen Säure condensirt und der Phosphor oder Schwefel durch sie daraus niedergeschlagen. Dies findet jedoch beim Schwefelwasserstoffgase nicht statt, sobald beide Gase trocken sind. Kommt aber Wasser hinzu, so werden die Gase augenblicklich zerlegt, und es bildet sich ein schwefelhaltiges Magma, welches, nach Thomson's Behauptung, eine eigene, aus Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Säure

sein soll, welches indessen wenig wahrscheinlich aussieht. Wird mehr Wasser zugesetzt, so bleibt blofs Schwefel zurück. Mit Sauerstoffgas über Quecksilber vermischt, erleidet die schweflige Säure keine Veränderung; setzt man aber Wasser hinzu, so werden allmählig beide Gasarten absorhirt, und es wird Schwefelsäure gebildet. Dabei verbinden sich immer 2 Volumtheile Schwefligsäuregas mit 1 Volumth. Sauerstoffgas.

Das Schwefligsäuregas bleicht die thierischen Körper und zerstört die Pflanzenfarben. Man bedient sich daher desselben in Fabriken beim Bleichen seidener und wollener Zeuge; man nennt diese Arbeit *Schwefeln* und braucht dazu das Gas, welches sich von brennendem Schwefel entwickelt. Die flüssige Säure hat dieselben bleichenden Eigenschaften, wie das Gas. Sie röthet die Lackmustinctur oder andere blaue Pflanzenfarben nicht so, wie die anderen Säuren, sondern vertilgt sie gänzlich; doch ist dazu erforderlich, dass sie völlig frei von Schwefelsäure sei, weil diese die Farben wieder herstellt. Wenn man z. B. eine rothe Rose in schweflige Säure eintaucht, so wird sie sogleich gebleicht, erhält aber ihre rothe Farbe wieder, wenn man sie nachher in verdünnte Schwefelsäure taucht. Die Ursache dieser Erscheinung liegt, nach v. Grotthuss' Versuchen, darin, dass die schweflige Säure sich mit den färbenden Stoffen verbindet und dadurch einen farbenlosen Körper hervorbringt; kommt aber dieser mit einer stärkern Säure in Berührung, so verbindet sich der Farbestoff mit dieser, die schweflige Säure wird ausgetrieben und ein anderer vom Zutritt der neuen Säure abhängiger Farbenton hervorgebracht. Manche Farben, z. B. Cochenille, werden von der schwefligen Säure nicht angegriffen, andere hingegen, z. B. Fernambuck, gänzlich von ihr zerstört. Uebrigens pflegt das durch schweflige Säure Gebleichte, während der Verflüchtigung der Säure in der Luft, sich wieder zu färben.

Die schweflige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Schwefel . . .	50,144 . . .	1
Sauerstoff . . .	49,856 . . .	2.

Ihr Atomgewicht ist  $401,165 = \text{SO}_2$  oder  $\ddot{\text{S}}$ . Ihre Sättigungscapacität beträgt die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 24,928. Sie bildet neutrale Salze, welche nach schwefli-



ger Säure schmecken, und mit Alkalien giebt sie auch Verbindungen, welche auf jedes Atom Basis 2 Atome Säure enthalten.

In Gasform besteht die schweflige Säure aus 2 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Schwefelgas, condensirt von 3 zu 2 Vol. Ihr hiernach berechnetes specifisches Gewicht ist = 2,217. Aber bei den Wägungsversuchen fällt es ein wenig höher aus, Thénard und Gay-Lussac fanden 2,255, ich habe 2,247 gefunden. Die Ursache dieses Umstandes liegt darin, dass es bei wenigen Graden über seinem Condensationspunkte gewogen wurde, und dass der Luftdruck das Volumen der coërcibelen Gase in einem um so gröfsern Verhältnisse vermindert, je näher man der Temperatur kommt, in welcher sie sich condensiren, wie Oersted durch eine Reihe von Versuchen, die er mit diesem Gase anstellte, dargelegt hat. Dieser Umstand ist im Allgemeinen die Ursache der oft stattfindenden Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Resultaten bei Bestimmung des specifischen Gewichts der unbeständigen Gase, indem die Wägung stets ein etwas gröfseres specifisches Gewicht giebt, als die Rechnung.

*Schwefelsäure schweflige Säure.* Diese Verbindung ist von H. Rose entdeckt worden. Sie wird erhalten, wenn man in ein Gefäß, welches wasserfreie Schwefelsäure enthält, vollkommen trockenes schwefligsaures Gas einleitet, zu dessen Trocknung man ein mit frisch geschmolzenen Chlorcalcium-Stücken gefülltes Rohr anwenden muss, welches länger als gewöhnlich ist. Die Säure absorbirt das Gas und wird dadurch flüssig. Kühlt man das Gefäß, worin die Säure enthalten ist, auswendig mit Eis ab, so wird von der Säure nicht mehr flüssig, als der Theil, welcher sich mit der schwefligen Säure gesättigt hat, so dass dieser von dem noch nicht gesättigten, festen Theil abgossen werden kann. Der flüssige Theil ist gewöhnlich bräunlich gefärbt, was jedoch von zufällig vorhandenen organischen Körpern herrührt, von denen eine so unbedeutende Spur die Farbe veranlasst, dass man sie nur schwierig vermeiden kann. Die Verbindung raucht an der Luft stärker, als wasserfreie Schwefelsäure, sie ist flüchtiger als diese und verdunstet sehr schnell in trockener Luft, mit Zurücklassung von ein wenig wasserhaltiger Schwefelsäure, gebildet auf Kosten der Feuchtigkeit der Luft. Die schweflige Säure wird aus der Schwefelsäure durch fast alle andere Körper ausgetrieben.

Gießt man die Verbindung in eine dem Ansehen nach vollkommen trockene Flasche, die aber nicht auf die Weise ausgetrocknet worden war, dass man sie sehr stark erhitzte, während trockene Luft hindurch geleitet wurde, so entsteht überall ein Brausen, wo sie zuerst das Glas berührt, hervorgebracht von dem schwefligsauren Gase, welches durch die nicht sichtbare Feuchtigkeit auf der Innenseite des Glases entwickelt wird. Tropft man sie in Wasser, so entwickelt sich schwefligsaures Gas unter heftigem Sieden. Lässt man sie mit trockenem Ammoniakgas in Berührung treten, so wird dieses absorbiert, und man erhält eine etwas gelbliche Verbindung von schwefelsaurem und schwefligsaurem Ammoniak, die zu der Art von Ammoniak-Verbindungen gehört, welche kein Wasser enthalten und welche, wie ich bei der Beschreibung des Ammoniaks zeigen werde, eine ganz eigene Klasse von Salzen ausmachen.

Sie besteht nach Rose's Analyse aus

	Procente.	Atome.
schwefliger Säure . . .	28,58 . . .	1
Schwefelsäure . . .	71,42 . . .	2,

=  $\text{S} + 2 \text{S}$ . Die Schwefelsäure enthält darin, gleichwie in ihren neutralen Salzen, dreimal so viel Sauerstoff, als der mit ihr verbundene Körper. Die Verbindung kann als eine Doppelsäure betrachtet werden.

Es gibt ein *Schwefel-Aci-Chlorür*, zusammengesetzt aus 1 Atom schwefliger Säure und 1 At. Schwefelsuperchlorür, aber es ist noch nicht im isolirten Zustande dargestellt worden, es soll daher weiter unten bei der Verbindung, in welcher es enthalten ist, angeführt werden.

## B. Säuren, die 2 Atome Schwefel enthalten, Dithionsäuren.

### 1. Dithionsäure, Unterschweifelsäure.

Die Unterschweifelsäure wurde erst im Jahre 1819 von Gay-Lussac und Welter entdeckt. Der letztere wollte sich, zu einer Analyse des Mangansuperoxyds, der schwefligen Säure bedienen und fand, dass sich dabei ein Mangansalz gebildet hatte, dessen Säure sich durch Barytsalze nicht ausscheiden

hiefs. Unter Beihülfe Gay-Lussac's mittelte er nachher durch Versuche aus, dass dieses Salz eine neue Schwefelsäure enthielt, welche mehr Sauerstoff als die schweflige Säure, aber weniger als die Schwefelsäure enthält. — Gay-Lussac gab ihr den Namen *Acide hyposulfurique*, was Gilbert durch *Unterschwefelsäure* wiedergegeben hat.

Man erhält sie auf folgende Weise: Mangansuperoxyd wird zu einem äusserst feinen Pulver gerieben, mit Wasser übergossen und in dieses Wasser Schwefligsäuregas hineingeleitet. Die schweflige Säure wird vom Wasser aufgenommen und in wenigen Augenblicken vom Superoxyd gesättigt, welches dadurch zu Oxydul reducirt wird, während sich eine Verbindung der neuen Säure mit dem Manganoxydul bildet. Bei dieser Operation erhitzt sich die Flüssigkeit allmählig, und nach Heeren kann ihre Temperatur bis  $+ 50^{\circ}$  steigen. Dies muss man zu verhindern suchen, weil unter Mitwirkung von Wärme die schweflige Säure doppelt so viel Mangansuperoxyd zersetzt, mit dem sie dann schwefelsaures Manganoxydul bildet, dessen Bildung gänzlich zu verhindern zwar unmöglich sein möchte, welches aber in nur unbedeutender Menge entsteht, wenn man die Flüssigkeit während der Operation kalt erhält. Enthält das Superoxyd, wie es häufig der Fall ist, Manganoxydhydrat, so entsteht durch die Zersetzung des letztern mit der schwefligen Säure ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Manganoxydul. — Sobald man aufgehört hat, durch die Flüssigkeit Schwefligsäuregas zu leiten, filtrirt man sie und vermischt sie mit einer Auflösung von Schwefelbarium. Dieses zersetzt sich damit; der Schwefel schlägt sich mit dem Mangan als Schwefelmangan nieder, während sich der Sauerstoff des Manganoxyduls und die damit verbundene Unterschwefelsäure mit dem Barium zu unterschwefelsaurer Baryterde verbinden, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelmangans wird diese bis zur Krystallisation abgedampft, und die Krystalle, um sie völlig rein zu erhalten, wiederum in Wasser aufgelöst und die Auflösung wieder abgedampft. Zur Ausscheidung des Manganoxyduls nahmen Gay-Lussac und Welter Baryterdehydrat; allein hierdurch erreicht man nicht vollkommen den Zweck; das von Heeren in Anwendung gebrachte Schwefelbarium ist zugleich weniger kostbar und besser.

Das reine Salz wird nachher fein gepulvert, gewogen, in Wasser aufgelöst und zu 100 Theilen aufgelösten Salzes 18,78 Th. Schwefelsäure von 1,849 specifischem Gewichte, die vorher mit ihrem 3- bis 4fachen Gewichte Wasser verdünnt worden, zugesetzt. Dadurch wird die Baryterde genau ausgeschieden und die neue Säure bleibt rein in der Flüssigkeit zurück. Sie wird darauf im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedunstet und kann bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden. Versucht man, diese Concentration bis über den Punkt hinaus fortzusetzen, wo die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,347 hat, so wird die Säure zerlegt, indem schweflige Säure entwickelt wird und Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Dasselbe tritt ein, wenn sie erwärmt wird, und zwar in concentrirtem Zustande noch vor dem Siedepunkte des Wassers.

Diese Säure löst das Zink unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf und wird weder durch Salpetersäure, noch durch Chlor, noch durch Mangansuperoxyd in Schwefelsäure verwandelt, wenn sie nicht damit bis zum Sieden erhitzt wird. Heeren giebt an, dass die Säure, lange der Luft ausgesetzt, sich nach und nach in Schwefelsäure verwandelt. Sie besteht aus:

	Procente.	Atome.
Schwefel . . .	44,59 . . .	2
Sauerstoff . . .	55,41 . . .	5.

Man könnte dabei die schweflige Säure als einen Paarling betrachten; aber diese Ansicht ist wahrscheinlich unrichtig, weil wir entsprechende Verbindungen des Sauerstoffs nicht allein mit Salzbildern, sondern auch mit Stickstoff, Phosphor und Arsenik kennen, in welchen 2 At. Radical mit 5 At. Sauerstoff verbunden sind, und bei denen kein Umstand diese Ansicht rechtfertigen würde. Was nicht mit Grund zur Erklärung der Zusammensetzung dieser angewandt werden kann, ist auch nicht auf die der Unterschwefelsäure anwendbar. Ihr Atom,  $= \ddot{S}$ , wiegt 902,33. Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{3}$  ihres Sauerstoffgehalts oder 11,08, und ihre Zusammensetzung ist dabei von solcher Beschaffenheit, dass beim Glühen ihrer Salze ein neutrales schwefelsaures Salz zurückbleibt und eine Quantität schweflige Säure entweicht, welche für sich hinreichend gewesen sein würde, mit derselben Basis ein neutrales schwefligsaures Salz zu geben.

oder die Schwefelsäure und schweflige Säure sind in derselben in solchem Verhältnisse verbunden, dass beide eine gleiche Menge Schwefel enthalten. Man kann sie sich demnach als eine Verbindung von 1 Atom Schwefelsäure mit 1 At. schwefliger Säure denken.

## 2. Dithionige Säure, Unterschweiflige Säure.

Diese niedrigere Säure des Schwefels kannte man schon längst in ihren Verbindungen mit Salzbasen; man betrachtete sie aber nicht als eine eigenthümliche Säure, sondern man nahm an, ihre Salze, die man geschwefelte schwefligsaure Salze (*Sulfites sulfurés*) nannte, hätten eine mit den Doppelsalzen analoge Zusammensetzung. Berthollet entdeckte, dass Eisen und Zink von tropfbarflüssiger schwefliger Säure aufgelöst werden können, ohne dass Wasserstoffgas dabei entwickelt würde, und dass dabei eigene, farblose, krystallisirbare Salze gebildet würden. aus welchen andere Säuren die schweflige Säure nebst dem Schwefel ausschieden. Späterhin entdeckte Vauquelin die Verbindung dieser Säure mit Natron, welche dadurch erzeugt wird, dass man Schwefelnatrium eine Zeit lang der Einwirkung der Luft aussetzt. Als Dulong eine niedrigere Säure des Phosphors entdeckt hatte (von welcher weiter unten die Rede sein wird) gerieth Gay-Lussac auf die Vermuthung, dass die Säure in den geschwefelten schwefligsauren Salzen ebenfalls eine eigenthümliche Säure sein möchte, in welchen die Basis mit dem Schwefel und der schwefligen Säure zugleich verbunden sei, oder in welchen beide zusammen eine Menge Basis sättigten, welche die schweflige Säure für sich allein würde neutralisiren können; und diese Vermuthung ist auch durch sehr interessante Versuche von Herschel bestätigt worden.

Sie bildet sich, entweder wenn schwefligsaure Salze in verschlossenen Gefäßen mit gepulvertem Schwefel eingekocht werden, oder wenn ein in Wasser aufgelöstes Schwefelkalium, welches auf jedes Atom Kalium 2 oder noch mehr Atome Schwefel enthält, so lange der Luft ausgesetzt wird, bis dasselbe beinahe farblos geworden ist, oder wenn man Schwefligsäuregas in eine Auflösung von Schwefelalkali leitet, so lange als noch Schwefel gefällt wird, oder endlich, wenn Zink- oder Eisenfeile in tropfbarflüssiger schwefliger Säure aufgelöst wer-

den, wo man die Säure dann auf andere Basen, z. B. Erden und Alkalien, übertragen kann, wenn man die Metallsalze mit solchen niederschlägt. Indem sich das Zink oder Eisen oxydirt und auflöst, verwandelt es  $\frac{2}{3}$  der schwefligen Säure in unterschweflige Säure, die sich mit der Hälfte des gebildeten Oxyds verbindet, während das übrige  $\frac{1}{3}$  der schwefligen Säure sich mit der andern Hälfte desselben Oxyds verbindet. Es entsteht also hierbei ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Eisenoxydul oder Zinkoxyd. Es ist anzunehmen, dass gewisse Schwefelmetalle, wie z. B. das niedrigste Schwefeleisen, nur unterschwefligsaures Salz bilden werden, weil sich der Schwefel mit der schwefligen Säure verbinden und damit unterschweflige Säure bilden wird.

Persoz hat angegeben, dass er diese Säure auf folgende Art erhalten habe: eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird in eine Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd bis fast zur völligen Ausfällung des Bleioxyds getropft. Ganz darf es nicht ausgefällt werden, weil sich sonst ein Theil des Niederschlags in einem Ueberschuss des zugesetzten Fällungsmittels wieder auflöst. Der Niederschlag ist unterschwefligsaures Bleioxyd, welches, gewaschen und mit Wasser angerührt, sich durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen lässt, indem das Bleioxyd den Wasserstoff des Gases zu Wasser oxydirt, während sich das Blei mit dem Schwefel desselben zu schwarzem Schwefelblei verbindet. Die dadurch in Freiheit gesetzte Säure löst sich in dem Wasser auf und das Schwefelblei bleibt ungelöst. Die Flüssigkeit wird durch Filtriren von letzterm befreit und im luftleeren Raume über Schwefelsäure concentrirt. Hierbei kann sie in Gestalt einer syrupdicken Lösung erhalten werden, welche ein farbloses, geruchloses, saures Liquidum ist.

Persoz hat auch angegeben, dass diese Säure in dem sauren Liquidum enthalten sei, welches bei der wechselseitigen Zersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoffgas in Berührung mit Wasser gebildet wird.

Derselbe giebt an, dass die Lösung dieser Säure in Wasser nicht die Gegenwart irgend einer andern Säure verträgt, sondern dass sie durch deren katalytischen Einfluss sogleich zerfällt in Schwefel, welcher sich abscheidet, und in schweflige Säure. Diese Zersetzung erleidet sie auch, wenn man die Flüssigkeit, ohne

Zusatz einer andern Säure, über  $+ 80^{\circ}$  erhitzt. Sie kann nicht durch eine stärkere Säure aus der Auflösung ihrer Salze erhalten werden, weil sie wenige Augenblicke nach ihrer Abscheidung anfängt, dieselbe Zersetzung zu erleiden, welche in kurzer Zeit vollendet ist. Der Schwefel, welcher dabei niederfällt, ist im Ansehen von dem verschiedenen, welcher durch Säuren aus der Lösung von Schwefelalkalien niedergeschlagen wird, indem er eine gelbere Farbe hat. Der Unterschied liegt darin, dass der erstere rein und frei von Wasserstoff ist, welchen der aus Schwefelalkalien abgeschiedene Schwefel enthält.

Die unterschweflige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Schwefel . . .	66,80 . . .	2
Sauerstoff . . .	33,20 . . .	2.

Atomgewicht =  $602,33 = S^2O^2$  oder  $\check{S}$ . Es möchte einfacher erscheinen, wenn man sie als aus 1 Atom von jedem Elemente zusammengesetzt betrachtete; aber bei ihrer Verbindung mit Basen zeigt es sich sogleich, dass sich dies nicht so verhält; denn in ihren neutralen Salzen ist 1 At. Basis mit 2 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff verbunden. Ihre Sättigungscapacität ist folglich die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt oder = 16,6.

Persoz und nach ihm einige andere Chemiker haben versucht, die Zusammensetzung dieser Säure nach den im Vorhergehenden bei den Schwefel-Aci-Chloriden angeführten metaleptischen Ansichten auf die Weise darzustellen, dass sie als eine Schwefelsäure zu betrachten sei, worin 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Schwefel ersetzt sei, =  $\check{S}$ . Aus demselben Grunde würde man auch sagen können, der Schwefel ist schweflige Säure, in welcher 2 At. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sind. Das eine ist nicht ungereimter als das andere.

### C. Säure, die 3 Atome Schwefel enthält.

Die *Trithionsäure* ist ganz kürzlich von Langlois entdeckt worden, der sie auf folgende Weise hervorbrachte: Man leitet in eine etwas concentrirte und warme Lösung von kohlen-saurem Kali schwefligsaures Gas, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist und die Flüssigkeit nach schwefliger Säure riecht.

Sie enthält dann ein Salz, welches aus 1 Atom Kali und 2 At. schwefliger Säure besteht =  $K_2S_3$ , und welches beim Erkalten anschießt. Von diesem krystallisirten Salze bereitet man eine völlig gesättigte Lösung in Wasser, die mit gewaschenen Schwefelblumen vermischt und einige Tage an einen warmen Ort gestellt wird, dessen Temperatur jedoch nicht + 80° übersteigen darf, wodurch das Salz sonst zersetzt werden würde. Nach ein paar Tagen nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an und entwickelt ein wenig schwefligsaures Gas. Nachdem diese Farbe wieder verschwunden ist, enthält die Flüssigkeit trithionsaures Kali aufgelöst. Man filtrirt sie noch warm von dem überschüssigen Schwefel ab und lässt sie erkalten, wobei dieses Salz daraus anschießt und ein wenig Schwefel niederfällt. Man löst das Salz noch einmal in lauwarmem Wasser bis zur Sättigung auf, befreit die Lösung durch Filtriren von abgesetztem Schwefel und lässt das Salz abermals krystallisiren. Dann wird es wieder bis zur Sättigung in lauwarmem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ueberchlorsäure vermischt, die man tropfenweise zusetzt, bis dadurch kein überchlorsaures Kali mehr niedergeschlagen wird, aber mit der Vorsicht, dass die Ueberchlorsäure nicht im Ueberschuss hinzukommt. Nachdem das Salz sich bei oder nahe bei 0° abgesetzt hat, gießt man die klare Flüssigkeit davon ab, welche jetzt diese Säure in Wasser aufgelöst enthält, und verdunstet sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Setzt sich dabei noch ein wenig Salz ab, so muss das Flüssige davon in ein anderes Gefäß abgegossen und die Verdunstung in diesem fortgesetzt werden. Man erhält zuletzt die Säure von der Consistenz eines Syrups. Sie kann auch das Verdunsten in gelinder Wärme vertragen, aber sobald sie einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hat, so riecht sie nach schwefliger Säure und wird durch sich abscheidenden Schwefel trübe, und dann enthält sie Schwefelsäure.

Die Trithionsäure ist eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit von scharf saurem und etwas bitterem, aber nicht ätzendem Geschmack. Sie ist geruchlos. Sie ist als eine sehr concentrirte Lösung der Säure in Wasser zu betrachten, von welchem letztern sie sich nicht trennen lässt. Sie verändert sich allmählig von selbst, wird unklar von Schwefel, riecht nach schwefliger Säure und enthält dann gebildete Schwefelsäure. Jedoch



erfolgt diese Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, so dass noch nach einem Jahre die meiste Säure in der Flüssigkeit unzersetzt geblieben sein kann. In der Wärme dagegen geht diese Zersetzung rasch vor sich, zumal über  $+80^{\circ}$ , worauf die Flüssigkeit nur verdünnte Schwefelsäure enthält, vermischt mit abgeschiedenem Schwefel

Ihre Zusammensetzung war leicht durch das Verhalten ihres neutralen Kalisalzes in höherer Temperatur auszumitteln. Wird eine gewogene Menge davon in einem Destillations-Gefäß, zu welchem die Luft keinen Zutritt hat, bis zum Glühen erhitzt, so wird es zersetzt. Auf 1 Atom Kali in dem Salze erhält man 1 At. schwefelsaures Kali, welches 1 At. Schwefelsäure enthält, 1 At. gasförmig weggehende schweflige Säure und 1 At. sublimirten Schwefel, welche zusammen 1 At. Trithionsäure ausmachen. Durch Zusammenlegung derselben erhält man 3 At. Schwefel, verbunden mit 5 At. Sauerstoff, daraus folgt, dass diese Säure zusammengesetzt ist aus:

	Procente.	Atome.
Schwefel . . .	54,69 . . .	3
Sauerstoff . . .	45,31 . . .	5,

=  $S^3O_5$ . Ihr Atomgewicht ist = 1103,48, und ihre Sättigungscapacität beträgt  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalt, also 9,062.

Langlois hat von dieser Säure verschiedene, nicht gewöhnliche Verhältnisse angegeben. Vermischt man die Lösung des krystallisirten trithionsauren Kali's in Wasser mit irgend einer andern Säure, als mit Ueberchlorsäure, so wird das Salz nicht zersetzt und die Trithionsäure nicht von dem Kali abgeschieden, was man daran erkennt, dass, wenn man nachher Ueberchlorsäure hinzufügt, sich überchlorsaures Kali abscheidet; aber dieselbe wird nun in Folge des Einflusses der zuerst zugesetzten Säure zersetzt in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel, eine Zersetzung, die auch eintritt, wenn man freie Trithionsäure mit einer andern Säure, als Ueberchlorsäure, vermischt. — Wird eine Lösung des trithionsauren Kali's in Wasser lange aufbewahrt, oder wird die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure concentrirt, aber nicht so weit, dass das Salz daraus anschießt, und dann mit einer andern Säure vermischt, so verbindet sich diese mit dem Kali und die in Freiheit gesetzte Trithionsäure wird zersetzt. Dies

zeigt, dass die Säure durch die Krystallisation ihres Salzes eine Beständigkeit bekommt, welche sie vorher nicht besitzt, und welche sie wieder verliert, wenn das Salz einige Zeit in Wasser aufgelöst gewesen ist. Dieser Umstand scheint zwei isomerische Modificationen anzudeuten, da die Säure in beiden Fällen vollkommen einerlei Zusammensetzung hat.

Durch die Salze von Erden und Metalloxyden, mit deren Auflösung Langlois eine Lösung von trithionsaurem Kali vermischte, entstanden keine Niederschläge, mit Ausnahme von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid.

Die Erklärung der Bildung dieser Säure ist ein noch nicht gelöstes Problem. 2 Atome  $\text{K}\ddot{\text{S}}^2$  und  $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{K}\text{S}^2\text{O}^5$  (d. h. 1 Atom schwefelsaures und 1 At. trithionsaures Kali) enthalten eine gleiche Anzahl von Atomen Kali, Schwefel und Sauerstoff, und bei der Bildung des trithionsauren Kali's findet in der That diese Theilung der Bestandtheile des zweifach schwefligsauren Kali's statt. Dazu ist also der Schwefel nicht erforderlich, aber es glückt nicht, diese Theilung ohne beigemischtes Schwefelpulver hervorzubringen. Wie wirkt wohl dabei der Schwefel? Dass seine Wirkung nicht bloß eine katalytische sei, ergibt sich schon daraus, dass er wirklich von der Flüssigkeit aufgelöst wird, welche dadurch eine gelbe Farbe bekommt und eine Portion schwefliger Säure verliert, und auch bei der ersten Krystallisation des trithionsauren Kali's Schwefel absetzt. Der Verlauf dieser Operation muss also noch genauer studirt werden.

In Rücksicht auf die Zusammensetzung zeigt diese Säure das ungewöhnliche Verhältniss von 3 At. Radical in 1 At. Säure. Kann sie wohl als eine Säure betrachtet werden, deren Radical  $\text{S}_\gamma$  ist, von dem wir wissen, dass er in Gasform auf 1 Volumen dreimal so viel Atome enthält, als die Gase anderer einfacher Körper? Kann Unterschwefelsäure =  $\text{S}\beta + 5\text{O}$  und unterschweflige Säure =  $\text{S}\beta + 2\text{O}$  sein? Oder ist sie eine gepaarte Schwefelsäure, deren Paarling unterschweflige Säure,  $\text{S}$ , ist =  $\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{S}}$ ? Bei ihrer Zersetzung durch Säuren oder durch Wärme theilt sie sich offenbar in Schwefelsäure und in unterschweflige Säure, die, wie wir gesehen haben, die Eigenschaft besitzt, sogleich in Schwefel und in schweflige Säure zu zerfallen. Es

ist gewiss noch zu früh, hierüber eine bestimmte Meinung zu fassen.

#### D. Säure, die 4 Atome Schwefel enthält.

Die *Tetrathionsäure* ist 1842 von Fordos und Gélis entdeckt worden und bis jetzt nur aus der von letztern darüber mitgetheilten kurzen Notiz bekannt. Sie nennen sie *Acide hyposulfurique bisulfuré*, während sie der vorhergehenden den Namen *A. hyposulfurique sulfuré* geben. Sie wird gebildet, wenn man eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron mit Jod sättigt, welches sich darin rasch und ohne Farbe auflöst. Das Salz, im krystallisirten Zustande angenommen, nimmt etwas mehr als die Hälfte seines Gewichts Jod auf, was auf 2 Atome Salz 1 Aequivalent Jod ausmacht. Die Flüssigkeit bleibt dabei neutral, es scheidet sich kein Schwefel ab, ebenso wenig bildet sich eine der vorhergehenden Säurestufen des Schwefels, in der Lösung findet man aber zugleich Jodnatrium. Hieraus muss man schliessen, dass aus 2 Atomen unterschwefligsaurem Natron = 2 NaS und 1 Aeq. Jod = I entsteht Jodnatrium = NaI und ein Natronsalz von einer Säure, welche die Elemente von 2 At. unterschwefliger Säure und dazu das Sauerstoffatom des einen Natronatoms enthält, = Na + S<sup>4</sup>O<sup>5</sup>; wir hätten demnach hier eine Säure, die in ihrem Atom nicht weniger als 4 Atome Radical enthält.

Die Säure kann auf ähnliche Weise wie die Unterschwefelsäure aus ihrem Barytsalz abgeschieden werden. Im concentrirten Zustande ist sie ein farbloses, saures Liquidum, das von Schwefelsäure nicht zersetzt wird; Salpetersäure scheidet daraus Schwefel ab. Beim Kochen zerlegt sie sich in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. Ebenso zerlegt sich das Natronsalz, sowohl beim Kochen als beim längern Aufbewahren seiner Auflösung.

## II. Säuren und Oxyde des Stickstoffs.

### 1. Salpetersäure.

Die Salpetersäure findet sich ziemlich selten fertig gebildet in der Natur und im freien Zustande niemals. Spuren

davon, verbunden mit Ammoniak, findet man fast immer im Regenwasser nach Gewittern. Im Mineralreich kommt sie in Verbindung mit Kali und Natron vor. Das Salz, welches sie mit dem Kali bildet, und welches in grosser Menge im Handel vorkommt, ist allgemein bekannt unter dem Namen Salpeter. Da man aus diesem die Säure gewinnt, so hat dieselbe den Namen Salpetersäure beibehalten, ungeachtet der Name ihres Radicals in keinem Zusammenhang damit steht.

Die Salpetersäure wird durch Destillation einer Mischung von salpetersaurem Kali mit Schwefelsäure erhalten, in einem Apparate, wie Fig. 1. Tab. II., dessen Vorlage mit einer Leitungsröhre zur Abführung gasförmiger Substanzen versehen ist. Die Retorte braucht nicht, wie in der Figur, mit einer Sicherheitsröhre versehen zu sein, sondern es kann ihre Flaschenöffnung mit einem eingeschliffenen Glaspfropf verschlossen werden. In Ermangelung einer tubulirten Retorte kann man auch eine untubulirte anwenden, dann aber muss der Hals, nach Einschüttung des Salpeters, sorgfältig gereinigt und die Schwefelsäure hierauf mittelst eines Trichters mit so langer Röhre eingegossen werden, dass keine Säure auf den Retortenhals fließen kann, was man auch nachher beim Herausziehen des mit Säure benetzten Trichters sorgfältig zu vermeiden suchen muss. Auf 100 Theile Salpeter nimmt man 97 Th. concentrirte Schwefelsäure. Die Retorte mit dem Gemische wird in einem Sandbade erhitzt, und während der ganzen Operation braucht man keine höhere Temperatur als  $+ 125^{\circ}$ . Die von Anfang an teigige Masse kommt nicht eher zum Schmelzen, als bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, wobei sich zuletzt gelbe Dämpfe zeigen und sich etwas Sauerstoffgas entwickelt, welches durch die Ableitungsröhre weggeht. Sobald das Salz in der Retorte geschmolzen ist, nimmt man die Vorlage mit der Säure ab, hebt die Retorte aus dem Sandbade heraus und gießt das geschmolzene Salz durch die Flaschenöffnung, oder, wenn keine solche vorhanden ist, durch den, vorher etwas erwärmten und so von aller anhängenden Säure befreiten Retortenhals aus. Auf diese Weise schafft man am leichtesten den Rückstand aus der Retorte heraus. Er besteht aus zweifach schwefelsaurem Kali, welches nun, nachdem es, am besten in einer Platinschale, erstarrt ist, zu mehrfachem Behuf aufbewahrt werden kann.

Bei dieser Operation ist gerade doppelt so viel Schwefelsäure angewendet worden, als zur Sättigung des Kali's im Salpeter erforderlich gewesen wäre, und dies ist die Ursache, warum das in der Retorte zurückbleibende Salz zweifach schwefelsaures Kali ist. Der Verlauf dabei ist folgender: die eine Hälfte der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kali des Salpeters und macht die Salpetersäure daraus frei, welche sich mit dem Wasser vereinigt, das von der Schwefelsäure, indem sie sich mit dem Kali verbindet, frei wird. Die andere Hälfte der Schwefelsäure verbindet sich, ohne aber ihr Wasser fahren zu lassen, mit dem schwefelsauren Kali zu zweifach schwefelsaurem Salz, welches das in ihm enthaltene Wasser bei der ~~zur~~ Abdestillirung der Salpetersäure angewendeten Temperatur nicht fahren lässt. Die wasserhaltige Salpetersäure destillirt von dem Salze ab und geht in die Vorlage über. Wendet man, wie man ehemals vorschrieb, nur gerade so viel Schwefelsäure an, als das Kali des Salpeters, um ein neutrales Salz zu bilden, erfordert, nämlich gerade halb so viel als nach der vorhergehenden Vorschrift, so treten eine Menge Erscheinungen ein, die man früher weder zu vermeiden noch zu erklären verstand, von denen aber neuerlich Phillips gezeigt hat, dass sie durch Anwendung der doppelten Menge Schwefelsäure vermieden werden können, und deren Grund nachher von Mitscherlich ausgemittelt worden ist.

Ich werde nun auch diese fehlerhafte Bereitungsmethode beschreiben, da die Kenntniss ihres Verlaufes von Interesse ist. Nach dieser Methode destillirt man 100 Theile Salpeter mit 48 Th. Schwefelsäure, nämlich gerade mit der Quantität, die mit dem Kali des Salpeters ein neutrales Salz bildet. Hierbei entsteht bei einer gelinden Hitze, von  $+ 125^{\circ}$ , zweifach schwefelsaures Kali, indem die Hälfte des Salpeters zersetzt wird und die Säure davon in die Vorlage überdestillirt, worauf bei dieser Temperatur nichts mehr übergeht. Die Hitze wird alsdann verstärkt, das Salz fängt an zu schmelzen und die ganze Masse stark sich aufzublähen, so dass sie leicht übersteigen kann. Zugleich erfüllt ein rother Dampf die Gefäße, und es entwickelt sich Sauerstoffgas, welches durch die Ableitungsröhre der Vorlage entweicht. Die überdestillirende Säure wird zuletzt dunkelroth. Man hatte bald erkannt, dass diese Erscheinungen auf einer Zersetzung der Salpetersäure

in salpetrige Säure und Sauerstoffgas beruhten, und man nahm an, dass die wasserhaltige Schwefelsäure nicht so viel Wasser enthielte, als die Salpetersäure nöthig hätte, zufolge dessen der Theil der Salpetersäure, welcher dieses zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser nicht vorfand, zersetzt würde und Sauerstoffgas entwickelte. Auf den Grund dieser Annahme schlug Phillips die Anwendung der doppelten Menge Schwefelsäure vor und es glückte ihm, die ganze Menge der Salpetersäure fast ohne alle Zersetzung zu erhalten; er glaubte zu finden, dass die Salpetersäure  $1\frac{1}{2}$ mal so viel Wasser aufgenommen habe, als die Schwefelsäure, in der zur Bildung von neutralem schwefelsauren Kali erforderlichen Menge angewandt, hätte liefern können. Mitscherlich zeigte hierauf, dass die Ursache der Zersetzung der Säure nicht in einem Mangel an Wasser besteht, sondern darin, dass bei  $+ 125^\circ$  die Schwefelsäure den Salpeter nicht weiter zersetzen kann, als bis sie mit seinem Kali zweifach schwefelsaures Salz gebildet hat. Das so gebildete saure Salz vermag erst bei einer höhern Temperatur den übrigen Salpeter zu zersetzen und sich mit seinem Kali zu neutralem Salz zu verbinden; allein diese Temperatur ist schon so hoch, dass die Salpetersäure davon zersetzt wird, gleich wie es mit den Dämpfen der concentrirten Säure der Fall ist, wenn man sie durch eine bis zu demselben Grade erhitzte Röhre treibt.

Die Producte dieser beiden verschiedenen Bereitungsverfahren der Salpetersäure sind von einander sehr verschieden.

Die bei ersterer Operation in die Vorlage übergegangene Säure ist entweder ganz farblos, oder besitzt nur eine schwach gelbliche Farbe. Sie ist wasserhaltige Salpetersäure in ihrem concentrirtesten Zustande. Wasserfreie Salpetersäure hat man noch nicht darstellen können. Die gelbliche Farbe, welche die Säure zuweilen hat, rührt von einer geringen Menge salpetriger Säure her, die sich öfters zu Ende der Operation bildet. Das specifische Gewicht dieser Säure ist 1,522 bei  $+ 12^\circ$ . Bei gelindem Erhitzen geht die salpetrige Säure weg, die Farbe verschwindet und das spec. Gewicht vermindert sich zu 1,521. Nach Mitscherlich enthält die Säure von 1,522 spec. Gewicht 13,83 Proc. Wasser, was weniger ist, als sie enthalten müsste, wenn sie alles Wasser, welches die Schwefelsäure abgeben konnte, aufgenommen hätte; allein nach Austreibung

der salpetrigen Säure enthält die Säure von 1,521 spec. Gewicht  $14\frac{1}{4}$  Proc. Wasser, dessen Sauerstoff  $\frac{1}{3}$  vom Sauerstoffgehalt der Salpetersäure ist und also die richtige Proportion ausmacht. Phillips, der vorher die Zusammensetzung der wasserhaltigen Salpetersäure untersucht hatte, fand darin 19,84 Proc. Wasser, was, nach einer gleichen Quantität wasserfreier Säure berechnet,  $1\frac{1}{2}$ mal so viel beträgt, als Mitscherlich fand. Es ist unbekannt, ob die von Phillips untersuchte Säure, deren spec. Gewicht 1,5033 war, zufälligerweise diese gröfsere Wassermenge enthielt, oder ob wirklich eine solche bestimmte Verbindung von Salpetersäure mit Wasser existirt. Die höchst concentrirte wasserhaltige Säure bildet in der Luft einen weifsen Rauch, indem ihr Dampf die Luftfeuchtigkeit condensirt, ähnlich wie es bei der wasserfreien Schwefelsäure der Fall ist. Bei einem specifischen Gewichte von 1,522 kocht die Salpetersäure, nach Mitscherlich, bei  $+ 86^{\circ}$ . Wird sie überdestillirt, so erleidet sie durch den Einfluss der Hitze eine theilweise Zersetzung und man erhält ein stark gelb gefärbtes Destillat. Der Kochpunkt der von salpetriger Säure völlig befreieten Säure ist noch nicht bestimmt. Werden die Dämpfe der wasserhaltigen Säure durch eine bis zum anfangenden oder kaum anfangenden Glühen erhitzte Porzellanröhre getrieben, so wird ein grofser Theil der Säure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zersetzt; hat man aber die Röhre bis zum Weifsglühen erhitzt, so wird die Säure, nach Mitscherlich, in Sauerstoffgas und Stickgas zersetzt. Wird die Säure in Sonnenschein gestellt, so färbt sie sich in zunehmendem Grade gelb, und beim Oeffnen des Gefäfses wird etwas Sauerstoffgas mit Heftigkeit ausgestofsen. Dies findet öfters schon nach einer Stunde statt. Durch einen gröfsern Wassergehalt wird diese Zersetzbarkeit vermindert, und bei einer gewissen Verdünnung ist die Wirkung des Sonnenlichts unmerklich. Die concentrirte Säure muss daher, wenn man sie farblos erhalten will, entweder im Dunkeln, oder in einer mit einem undurchsichtigen Futteral umgebenen Flasche aufbewahrt werden. — Sie erstarrt erst bei ungefähr  $- 40^{\circ}$ ; eine wasserhaltigere Säure aber bei einem geringern Kältegrad. Sie hat eine grofse Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, welches sie, gleich der Schwefelsäure, in schlecht verschlossenen Gefäfsen aus der Luft anzieht. Sie entzieht das Wasser den Auflösungen meh-

rerer ihrer Salze, so dass diese dadurch ausgeschieden werden, was auch selbst mit solchen der Fall ist, die in Wasser sehr leicht auflöslich sind, wie z. B. salpetersaure Kalkerde und salpetersaures Kupferoxyd, und welche dann in Gestalt krystallinischer Pulver niederfallen. Wahrscheinlich kann sich die Salpetersäure, gleich der Schwefelsäure, in mehreren bestimmten Verhältnissen mit Wasser verbinden; allein aufser dem schon erwähnten kennen wir nur noch eins mit Sicherheit. Diese Verbindung ist von Dalton entdeckt worden; derselbe fand, dass bei Destillation einer schon verdünnten Salpetersäure zuerst fast nur Wasser übergeht und dass sich der Kochpunkt der Säure zunehmend erhöht, bis er auf  $+ 120^{\circ}$  gestiegen ist, wo er stationär bleibt; das spec. Gewicht der Säure ist dann 1,42 und sie destillirt nun unverändert über. Ist dabei der Kochpunkt der Säure niedriger als  $120^{\circ}$  und ihr spec. Gewicht grösser als 1,42, so destillirt zuerst eine concentrirtere Säure über, indem der Kochpunkt bis zu  $120^{\circ}$  steigt, worauf die Säure in der Retorte wieder 1,42 Gewicht hat. Eine Salpetersäure von diesem Wassergehalte enthält, in runden Zahlen, 60 Proc. Säure und 40 Proc. Wasser. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich darin zum Sauerstoff der Säure = 4 : 5. Mitscherlich hat gefunden, dass der unveränderliche Siedepunkt dieser Säure höher ist, als ihn Dalton angegeben hat, nämlich  $+ 123^{\circ}$ . Würde man bei der Destillation einer Salpetersäure von grösserem spec. Gewicht als 1,42, das Destillat untersuchen, so würde man gewiss noch andere bestimmte Verbindungen zwischen dieser Säure und Wasser kennen lernen.

Bei der Bereitung der Salpetersäure kann man gleich anfangs die Quantität Wasser zusetzen, die zur Erhaltung einer Säure von 1,40 oder 1,42 spec. Gewicht erforderlich ist, nämlich ungefähr  $\frac{4}{10}$  vom Gewicht des Salpeters, und diese Bereitungsart hält man für vortheilhafter, da Salpetersäure selbst von diesem spec. Gewicht selten angewendet wird, sondern in der Regel eine noch verdünntere, und da man auf diese Weise eine Zersetzung der Säure nicht zu befürchten hat. Dafür aber geht die Operation langsamer, weil das saure schwefelsaure Kali die verdünnte Säure stärker zurückhält, als die concentrirte, und die Masse befindet sich in einem fortwährenden und spritzenden Kochen, so dass die Säure nach-



her undestillirt werden muss, wenn man sie mit Sicherheit von allem, durch das Spritzen mechanisch mit übergeführten sauren schwefelsauren Kali befreiet haben will.

Das Product von derjenigen Bereitungsmethode der Salpetersäure, wobei gerade so viel Schwefelsäure angewendet wurde, als zur Bildung eines neutralen Salzes mit dem Kali des Salpeters erforderlich war, ist eine dunkelrothe, ganz undurchsichtige Flüssigkeit, über welcher ein dunkelrothes Gas steht, welches nach beendigter Operation sowohl die Retorte als Vorlage erfüllt. Aber dies rührt daher, dass während dieser Operation eine bedeutende Menge Salpetersäure in salpetrige Säure verwandelt worden ist, die sich in der Salpetersäure aufgelöst hat und die Ursache ihrer Farbe ist. Wegen des rothen Rauches, den sie ausstößt, wurde sie ehemals *Acidum nitri fumans* genannt. Bei dem salpetersauren Stickoxyd werde ich auf diese rothe Säure zurückkommen und bemerke hier nur, dass die rothe Verbindung durch Kochen daraus ausgetrieben werden kann, so dass in der Retorte eine klare und farblose Säure zurückbleibt. Aber hierbei muss man noch während des Kochens die Vorlage wegnehmen, sowie die Säure farblos geworden ist; denn lässt man den Apparat mit anliegender Vorlage erkalten, so saugt die Säure in der Retorte während dessen wieder viel von der überdestillirten rothen Säure auf und wird wieder gefärbt. Sollte dabei die farblose Salpetersäure nicht das grössere specifische Gewicht haben, welches man wünscht, so kann man Wasser aus ihr dadurch wegnehmen, dass man sie mit höchstens ihrer fünf-fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht vermischt, und sie dann wieder davon abdestillirt bei einer Temperatur, die nicht + 150° übersteigt. Geht die Temperatur höher, so entwickelt sich Sauerstoffgas, und das Destillat wird wieder gefärbt. Von 100 Theilen Salpetersäure, die ein spec. Gewicht von 1,448 hat, erhält man bei dieser Destillation mit 500 Th. Schwefelsäure 88 Th. Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht. Wird das Destillat nicht völlig so concentrirt, so kann es noch einmal mit einer neuen Portion Schwefelsäure destillirt werden. Die dazu gebrauchte Schwefelsäure ist, wenn man sie durch Kochen in einem offenen Gefäß von dem aufgenommenen Wasser gehörig befreit, stets zu demselben Zweck wieder anwendbar. Ist die dabei erhaltene Sal-

petersäure gelb, so wird sie nach Pelouze, welcher diese Concentrations-Methode angiebt, farblos, wenn man ein wenig braunes Bleisuperoxyd hineinschüttet, welches den reducirten Theil der Säure oxydirt und damit salpetersaures Bleioxyd bildet, welches in der Säure ganz unlöslich ist. Der Ueberschuss vom Bleisuperoxyd wird nicht durch die farblose Säure verändert.

Im Handel kommt eine Art verdünnter farbloser Salpetersäure vor, die man *Scheidewasser* nennt. Man gewinnt sie aus Salpeter, der (wie zur Bereitung der Schwefelsäure) mit gebranntem Eisenvitriol gemengt wird, wobei diese Salze ihre Bestandtheile umtauschen. Das Kali des Salpeters verbindet sich mit der Schwefelsäure des Vitriols zu schwefelsaurem Kali, und die Salpetersäure mit dem Eisenoxyd zu salpetersaurem Eisen, von welchem die Säure bei höherer Temperatur leicht wieder getrennt werden kann. Die Destillation geschieht in großen eisernen Retorten, die inwendig mit einer dicken Kruste von rothem Eisenoxyd überzogen werden, damit sie die Säure nicht auflöse. Die Salpetersäure wird in großen Glasgefäßen aufgefangen, in welche man Wasser gegossen hat. Durch die Hitze wird ein großer Theil der Säure zerlegt und dadurch das Gefäß inwendig blutroth gefärbt; sie löst sich aber nachher im Wasser wieder auf und saugt den größten Theil des entwickelten Sauerstoffgases ein. Die erhaltene Säure ist roth und ziemlich concentrirt, wird aber vor dem Verkaufe mit Wasser verdünnt. Bei dieser Verdünnung wird ein Theil der salpetrigen Säure in entweichendes Stickoxydgas und in Salpetersäure, die in der Flüssigkeit bleibt, zersetzt. Etwas salpetrige Säure bleibt immer noch zurück, besonders in frisch bereitetem Scheidewasser, und ist die Ursache seines eigenthümlichen Geruchs; die verdünnte reine Säure ist geruchlos. Durch Kochen kann die noch zurückgebliebene salpetrige Säure theils zersetzt, theils ausgetrieben werden. Ein untadelhaftes Scheidewasser muss 1,22 spec. Gewicht haben, farblos sein und beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen salzartigen Rückstand geben.

Ueber den Gehalt an wasserfreier Säure in der gewöhnlichen Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewicht hat Ure folgende Tabelle geliefert.

Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.
1,5000	79,700	1,3783	52,602	1,1895	26,301
1,4980	78,903	1,3732	51,805	1,1833	25,504
1,4960	78,106	1,3681	51,068	1,1770	24,707
1,4940	77,309	1,3630	50,211	1,1709	23,910
1,4910	76,512	1,3579	49,414	1,1648	23,113
1,4880	75,715	1,3529	48,618	1,1587	22,316
1,4850	74,918	1,3477	47,820	1,1526	21,519
1,4820	74,121	1,3427	47,023	1,1465	20,722
1,4790	73,324	1,3376	46,226	1,1403	19,925
1,4760	72,527	1,3323	45,429	1,1345	19,128
1,4730	71,730	1,3270	44,632	1,1286	18,331
1,4700	70,933	1,3216	43,835	1,1227	17,534
1,4670	70,136	1,3163	43,038	1,1168	16,737
1,4640	69,339	1,3110	42,241	1,1109	15,940
1,4600	68,542	1,3056	41,444	1,1051	15,143
1,4570	67,745	1,3001	40,647	1,0993	14,346
1,4530	66,948	1,2947	39,850	1,0935	13,549
1,4500	66,155	1,2887	39,053	1,0878	12,752
1,4460	65,354	1,2826	38,256	1,0821	11,955
1,4424	64,557	1,2765	37,459	1,0764	11,158
1,4385	63,760	1,2705	36,662	1,0708	10,361
1,4346	62,963	1,2644	35,865	1,0651	9,564
1,4306	62,166	1,2583	35,068	1,0595	8,767
1,4269	61,369	1,2523	34,271	1,0540	7,970
1,4228	60,572	1,2462	33,474	1,0485	7,173
1,4189	59,775	1,2402	32,677	1,0430	6,376
1,4147	58,978	1,2341	31,880	1,0375	5,579
1,4107	58,181	1,2277	31,083	1,0320	4,782
1,4065	57,384	1,2212	30,286	1,0267	3,985
1,4023	56,587	1,2148	29,489	1,0212	3,188
1,3978	55,790	1,2084	28,692	1,0159	2,391
1,3845	54,993	1,2019	27,895	1,0106	1,594
1,3882	54,196	1,1958	27,098	1,0053	0,797
1,3833	53,399				

Bei dieser Tabelle ist indessen zu bemerken, dass zu ihrer Aufstellung reine Salpetersäure angewandt wurde, und dass, wenn man nach ihr den Werth der im Handel vorkom-

menden Salpetersäure bestimmen will, die Gegenwart von salpetriger Säure und von Salzsäure veranlassen kann, die geprüfte Säure für besser zu halten, als sie es wirklich ist.

Bedient man sich zur Bereitung der Salpetersäure eines Salpeters, welcher nicht mit besonderer Sorgfalt vor der Destillation von Kochsalz gereinigt worden ist, was immer die ökonomischste Art wäre, reine Salpetersäure zu erhalten, so enthält die daraus bereitete Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure. Um sie davon zu befreien, vermischt man sie mit einer concentrirten Auflösung von Silber in Salpetersäure. Das Silber verbindet sich dabei mit dem Chlor der Chlorwasserstoffsäure zu unlöslichem Chlorsilber, welches niederfällt. Hat sich die Säure geklärt, so wird sie abgefüllt und nochmals überdestillirt, um sie von dem im Ueberschuss zugesetzten salpetersauren Silberoxyd zu reinigen.

Die Salpetersäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Stickstoff . . . .	26,15 . . . .	2
Sauerstoff . . . .	73,85 . . . .	5.

Atomgewicht = 677,36 =  $N^2O^5$  oder  $\overset{+}{N}$ . Ihre Sättigungscapazität beträgt  $\frac{1}{5}$  von ihrem Sauerstoffgehalt, also = 14,77. Die wasserhaltige Säure von 1,521 besteht aus 1 Atom Wasser und 1 At. Säure, =  $\overset{+}{H}\overset{-}{N}$ , und die von 1,42 aus 1 At. Säure und 4 At. Wasser =  $\overset{+}{H}\overset{-}{N}$ .

Die Salpetersäure gehört zu den stärksten Säuren und folgt in dieser Hinsicht gleich nach der Schwefelsäure. Dem Chemiker ist sie eins der unentbehrlichsten Reagentien. Die Leichtigkeit, womit sie ihren Sauerstoff abgibt, macht sie zu einem der geeignetsten und gewöhnlichsten Mittel, um auf nassem Wege andere Körper zu oxydiren. Sie wird dann in den meisten Fällen zu Stickoxydgas reducirt, welches bald anfängt, mit Brausen gasförmig wegzugehen. Dabei finden jedoch verschiedene, noch nicht genügend erklärte Verhältnisse statt. Im Allgemeinen oxydirt eine Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, viel leichter andere Körper, als eine durch Kochen davon befreite. In einer so gereinigten Salpetersäure beginnt die Auflösung sehr schwierig, und sie bedarf dazu oft der Unterstützung von Wärme aber hat die

Auflösung einmal begonnen, so fährt sie nachher auch in niedrigeren Temperaturen fort. Die Erklärung davon scheint darin zu bestehen, dass in der reinen Salpetersäure ein Gleichgewicht der Kräfte entstanden ist, welches sich nicht so leicht stören lässt, während dagegen in der mit salpetriger Säure gemengten Salpetersäure dieses Gleichgewicht nicht stattfindet. Die völlig oxydirte Salpetersäure hat ein weit größeres Verbindungsstreben zu dem Oxyd, welches gebildet werden soll, als die salpetrige Säure. Daher bestimmt die Salpetersäure die Zersetzung der salpetrigen Säure auf dieselbe Weise, wie die Schwefelsäure die des Wassers bestimmt, wenn man Zink oder Eisen einlegt, wodurch sich das Wasser zersetzt, ungeachtet die Vereinigungskraft zwischen Sauerstoff und Wasserstoff größer ist, als die zwischen Sauerstoff und Schwefel. Aehnlich verhält es sich hier; ungeachtet die Vereinigungskraft zwischen Stickstoff und Sauerstoff in der salpetrigen Säure größer ist, als die zwischen salpetriger Säure und den beiden Atomen Sauerstoff, wodurch erstere in Salpetersäure verwandelt wird, so wird doch die Zersetzung der salpetrigen Säure veranlasst durch das weit größere Vereinigungsstreben der Salpetersäure zu den neugebildeten Oxyden.

Hierbei hat auch der ungleiche Concentrationsgrad der Säure einen großen Einfluss, und eine concentrirtere Salpetersäure ist oft ganz ohne Wirkung, wo eine verdünnte lebhaft einwirkt. Dies findet immer dann statt, wenn ihre Verbindung mit dem neugebildeten Oxyd in der concentrirten Säure unlöslich, aber in der verdünnten auflöslich ist. Man kann sich dieses leicht durch folgende Versuche versinnlichen: Verdünnte Salpetersäure löst Blei mit Leichtigkeit auf, weil salpetersaures Bleioxyd in der verdünnten Säure auflöslich ist. Die concentrirte Salpetersäure greift es dagegen nicht an, weil das Bleisalz darin unlöslich ist. Vermischt man verdünnte Salpetersäure mit Schwefelsäure und gießt sie dann auf Blei, so wird dieses nicht aufgelöst, weil das schwefelsaure Blei, welches dadurch gebildet werden sollte, in der sauren Flüssigkeit unlöslich ist. Aus demselben Grunde zersetzt höchst concentrirte Salpetersäure nicht kohlen saure Baryterde oder wasserfreies kohlen saures Natron, weil salpetersaure Baryterde und salpetersaures Natron darin unlöslich sind. Eisen- oder Zinnspähne z. B. kann

man mit der Säure von 1,522 kochen, ohne dass diese Metalle angegriffen werden. Zink dagegen wird äußerst heftig davon oxydirt. Von einer verdünnten Salpetersäure wird Eisen so heftig oxydirt, dass beim Aufgießen einer gewissen geringern Menge Säure auf Eisenfeilspähne die Masse nach einigen Augenblicken glühend wird. Eine glühende Kohle, auf die höchst concentrirte Säure geworfen, verbrennt auf ihre Kosten mit vermehrtem Glanz. Verdünnte Salpetersäure greift die meisten nicht oxydirten Körper schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur an. Andere, wie z. B. Kohle und Schwefel, werden erst im Kochen davon oxydirt. In allen diesen Fällen wird sie zersetzt in Sauerstoff, welcher sich mit dem Körper, auf den sie einwirkt, vereinigt, und in Stickoxydgas, welches mit Aufbrausen entweicht. Höchst selten wird sie von einem Körper so zersetzt, dass sich in der Flüssigkeit salpetrige Säure bildet und keine Gasentwicklung stattfindet. Beispiele der Art bieten das Silber und Palladium dar, wenn sie in der Kälte in der Säure aufgelöst werden. — Von denjenigen Körpern, die bei der Auflösung in verdünnten Säuren Wasserstoffgas entwickeln, wird sie so zersetzt, dass sich theils ein Gemenge von Stickoxydulgas mit Stickoxydgas entwickelt, theils so, dass zugleich Salpetersäure und Wasser in einem solchen gegenseitigen Verhältnisse zersetzt werden, dass sich der Stickstoff der Säure mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammoniak verbindet, welches mit einer gewissen Menge Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniak in Verbindung tritt. Aus diesem Grunde bildet sich in vielen Fällen Ammoniak bei Behandlung von Körpern mit Salpetersäure, wiewohl diese Bildung nicht eher zu bemerken ist, als bis man das Ammoniak aufsucht. Löst man Zink in sehr verdünnter Salpetersäure auf, so entsteht zu gleicher Zeit salpetersaures Ammoniak und Stickoxydulgas; bei der Oxydation von Zinn durch Salpetersäure erhält man dasselbe Salz und Stickoxydgas; und endlich bei der Auflösung von Eisen in einer sehr verdünnten, von salpetriger Säure freien Salpetersäure entwickelt sich kein Gas, sondern das Eisen oxydirt sich zu Oxydul auf gemeinschaftliche Kosten der Säure und des Wassers in einem solchen Verhältnisse, dass sich ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxydul bildet. Das Eisen löst sich dabei, dem Anscheine nach, wie ein Salz im Wasser auf,

und die Temperatur der Flüssigkeit erhöht sich. Ist die Säure concentrirter oder die Temperatur nahe  $+ 100^{\circ}$ , so entwickelt sich Stickoxydgas, aber unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammoniak, und die Flüssigkeit enthält dann ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxyd. — Organische Stoffe werden eben sowohl von der verdünnten, als von der concentrirten Säure angegriffen. Von der letztern werden sie größtentheils in Kohlensäure und Wasser umgewandelt, und verschiedene erhitzen sich damit bis zur Entzündung; z. B. wenn man  $\frac{1}{3}$  Loth Sandelöl mit  $\frac{1}{2}$  Loth rauchender Salpetersäure mischt, so entsteht unter starkem Aufbrausen ein rother und dicker Rauch, und die Masse geräth mit einer hohen und schönen Flamme in Brand. Ein Loth Terpenthinöl, mit  $\frac{1}{2}$  Loth concentrirter Salpetersäure vermischt, entzündet sich ebenfalls. — Verdünnte Salpetersäure verwandelt die meisten Pflanzen- und Thierstoffe in Oxalsäure, Zuckersäure und Kohlensäure, bisweilen zugleich in eine Art Fett und in Blausäure, oder auch in verschiedene ganz eigenthümliche Verbindungen deren nähere Beschreibung besondere Kapitel in der Pflanzen- und in der Thier-Chemie ausmachen wird. Die meisten thierischen Körper werden davon gelb gefärbt. Man benutzt diese Eigenschaft der Säure, um auf gefärbte Wollenzeuge gelbe Figuren zu drucken; denn die Salpetersäure zerstört die Farbe des Zeuges und bringt dafür die gelbe hervor. Auch bedient man sich der Salpetersäure als eines Räucherungsmittels gegen ansteckende Krankheiten, besonders in Zimmern, in welchen sich Brustkranke oder solche Kranke befinden, welche Chlor nicht vertragen. Man gebraucht zu diesem Zwecke feingeriebenen Salpeter und concentrirte Schwefelsäure, welche in einer Theetasse gelinde mit einander erhitzt werden. Die Salpetersäure hat außerdem eine sehr ausgedehnte Anwendung in den Künsten und Geworben.

Die Salpetersäure bringt mit einer Menge von organischen Körpern gepaarte Salpetersäuren hervor, welche in der organischen Chemie abgehandelt werden sollen: Diese Säuren bilden mit Basen Salze, in welchen der Paarling mit einem salpetersauren Salz verbunden enthalten ist, und welche dadurch leicht zu erkennen sind, dass, wenn man sie rasch und stark erhitzt, der Paarling auf Kosten der Salpetersäure detonirt.

## 2. Salpetrige Säure.

Der rothe Rauch, welcher sich bei der Bereitung der Salpetersäure bildet, enthält eine eigene, weniger Sauerstoff enthaltende Säure, die salpetrige Säure. Sie hat eine grofse Verwandtschaft zur Salpetersäure, vereinigt sich damit in grofser Menge und bildet in dieser Verbindung die rothe rauchende Säure, welche in der schwedischen Pharmakopoe den Namen *Acidum nitroso-nitricum* führt. Für sich und in isolirter Gestalt kann sie nur dargestellt werden, wenn man Stickoxydgas mit  $\frac{1}{4}$  seines Volumens Sauerstoffgas mischt und das Gemisch stark abkühlt, wobei die Gase, nach Dulong's Versuchen, sich zu einer dunkelgrünen, bei  $-20^{\circ}$  farblos werdenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten. Geschieht die Mischung über Quecksilber und bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, so erhält sie sich in Gestalt eines dunkel gelblichrothen Gases. In Berührung mit der Luft verdunstet sie sehr schnell und bildet ein rothes Gas; und wenn sie sich einmal mit einem andern Gase vermischt hat, so ist ein sehr hoher Grad von Kälte erforderlich, um sie wieder zu condensiren.

Persoz glaubt gefunden zu haben, dass die auf diese Weise von Dulong hervorgebrachte Säure keine reine salpetrige Säure sei, sondern dass sie Salpetersäure chemisch gebunden enthalte. Wenn sich jedoch Sauerstoffgas und Stickoxydgas in dem angegebenen Verhältnisse einander condensiren, ohne dass Stickoxydgas übrig bleibt, so ist Dulong's Angabe richtig. Wendet man mehr Sauerstoffgas an, so bildet sich eine andere Verbindung, welche nachher angeführt werden soll; sie ist dieselbe, welche von der rothen rauchenden Salpetersäure abdunstet und nach deren Abdestillirung die Säure farblos zurückbleibt.

Persoz giebt an, dass, wenn man diese Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure im wasserfreien Zustande mit gehörig wasserfreiem Stickoxydgas sättigt, indem man dasselbe langsam und bei einer sehr niedrigen Temperatur eialeitet, der grösste Theil der darin enthaltenen Salpetersäure in salpetrige Säure verwandelt werden könne, ohne dass es jedoch glücke, sie ganz in dieselbe umzuändern. Die rothgelbe Verbindung wird dabei zuerst grünlich, darauf grün und zuletzt blaugrün, aber rein blau wird sie nicht erhalten. Wird dieses



Liquidum dann in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre und in einer wenig erhöhten Temperatur destillirt, wobei das zuerst Uebergehende für sich in einer mehrere Grade unter  $0^{\circ}$  abgekühlten Vorlage aufgesammelt wird, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, deren Siedepunkt  $-2^{\circ}$  ist, und von der Persoz fand, dass sie eine von Salpetersäure fast ganz freie salpetrige Säure ist. Man muss dabei eine grössere Portion von dem Liquidum anwenden und die Destillation nicht zu lange fortsetzen, ehe man das Destillat abnimmt, weil sonst ein Theil ihrer Verbindung mit Salpetersäure eingemengt erhalten wird.

Durch alles dieses ist es jedoch noch nicht mit hinreichender Bestimmtheit entschieden, ob salpetrige Säure isolirt existiren kann, und ob es eine wasserhaltige salpetrige Säure giebt, die anderen wasserhaltigen Säuren entspricht.

Mischt man diese Säure mit Wasser, so wird sie zum Theil zersetzt, es wird Stickoxydgas mit heftigem Aufbrausen entwickelt und eine Verbindung von Salpetersäure, salpetriger Säure und Wasser gebildet. Dieselbe Zerlegung geht vor sich, wenn man sie mit Alkalien oder Erden zu verbinden versucht, wenn diese in vielem Wasser aufgelöst oder damit übergossen worden sind, wobei das Wasser die Zersetzung veranlasst. Aber nach den Versuchen von Fritzsche kann der grösste Theil der salpetrigen Säure unzerstört mit Basen verbunden werden, wenn sich dieselben in concentrirter Lösung befinden, oder wenn man sie, im Fall sie unlöslich sind, nur mit Wasser befeuchtet und die gasförmige salpetrige Säure auf sie condensirt wird. Die salpetrige Säure wird in vielen Fällen leichter als die Salpetersäure zerlegt; daher besitzt auch eine Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, ein grösseres Vermögen, gewisse andere Körper zu oxydiren, als die reine Salpetersäure.

Obgleich die salpetrige Säure sich nur schwierig mit den Alkalien und Erden vereinigen kann, so können doch solche Verbindungen auf Umwegen hervorgebracht werden. Wenn man z. B. salpetersaures Kali oder Baryterde gelinde glüht, so entweicht Sauerstoff und es bleibt ein in Wasser lösliches salpetrigsaures Salz zurück. Eine andere Art, salpetrigsaure Salze zu bilden, besteht darin, dass man salpetersaures Bleioxyd im Wasser auflöst und mit metallischem Blei kocht, wodurch basisches salpetrigsaures Blei gebildet wird, welches nachher durch saure schwefelsaure Salze zerlegt werden kann, so dass

die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd und die salpetrige Säure mit der Base des schwefelsauren Salzes sich verbindet.

Die salpetrige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Stickstoff . . . .	37,11 . . . .	2
Sauerstoff . . . .	62,89 . . . .	3.

Atomgewicht = 477,036 =  $N^2O^3$  oder  $\ddot{N}$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalt, also = 20,96. Mehrere ihrer Salze haben eine gelbe Farbe.

### 3. Stickstoffoxyd.

Diese Oxydationsstufe des Stickstoffs ist ein Gas und pflegt abgekürzt Stickoxydgas (auch Salpetergas) genannt zu werden. Es bildet sich in den meisten Fällen, wenn Salpetersäure durch Metalle oder andere brennbare Körper zerlegt wird.

Am reinsten wird es erhalten, wenn man Kupfer oder Quecksilber in der Wärme in gewöhnlichem Scheidewasser auflöst. Die Auflösung geschieht in einer kleinen Retorte, die so viel als möglich gefüllt wird, ohne dass die Masse beim Kochen überlaufen kann, und das Gas wird nicht eher aufgefangen, als bis die atmosphärische Luft aus dem Gefäße ausgetrieben ist, was der Fall ist, wenn das Innere der Retorte nicht mehr roth gefärbt erscheint. Man muss es über Quecksilber oder ausgekochtem Wasser auffangen, damit es nicht durch den Stickstoffgehalt der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft verunreinigt wird.

Dieses Gas ist farblos, verändert die blauen Pflanzenfarben nicht, färbt aber mehrere thierische Stoffe gelb, tötet Thiere und erstickt das Feuer. Sein specifisches Gewicht beträgt gewogen 1,0392. Wasser nimmt davon, nach Henry,  $\frac{1}{18}$  bis  $\frac{1}{20}$  seines Volumens auf, wenn es luftfrei ist. Enthält dasselbe aber atmosphärische Luft, so löst es bis 0,118 seines Volumens auf. Mit fetten und flüchtigen Oelen verbindet es sich chemisch und giebt ihnen eine gröfsere Consistenz.

Die ausgezeichnetste Eigenschaft dieser Gasart ist, dass sie mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft ein rothes Gas bildet, welches gasförmige salpetrige Säure enthält. 100 Mafs Stickoxydgas nehmen 25 Mafs Sauerstoff auf, um sich in sal-

petrige Säure, 50 Mafs, um sich in die Verbindung von salpetriger Säure mit Salpetersäure, und 75 Mafs, um sich in Salpetersäure zu verwandeln. Man benutzte diese Eigenschaft des Gases eine Zeit lang zu eudiometrischen Proben, fand aber endlich, dass die Resultate unrichtig wurden, weil das Gas, nach Verschiedenheit der Mischungen, verschiedene Mengen Sauerstoff aufnahm.

Vermischt man Stickoxydgas mit Schwefel- oder Phosphor-Wasserstoffgas, so werden diese zum Theil zerlegt; der Schwefel oder Phosphor wird abgesetzt und das Gas in Stickoxydgas verwandelt. Bei einer höhern Temperatur, wenn es z. B. durch glühende Glasröhren geleitet wird, erleidet es für sich keine Veränderung, wird aber von brennbaren Körpern, die man in die Glasröhre bringt, zerlegt und in Stickgas umgewandelt. Durch elektrische Schläge wird es in Stickgas und Salpetersäure verwandelt. Mit Wasserstoffgas gemengt und der Einwirkung frisch geglühten Platinschwammes ausgesetzt, wird das Gemenge allmähig in Wasser und Ammoniak verwandelt, dadurch, dass sich der Wasserstoff mit den beiden Bestandtheilen des Gases verbindet, und mit dem einen Wasser, mit dem andern Ammoniak bildet. Mit Wasserstoffgas vermischt und angezündet, brennt es mit grüner Flamme, und mit gasförmigem Schwefelkohlenstoff gemengt, verbrennt es mit einer grossen, schön leuchtenden, grünlichen Flamme, die, dem Glanze nach, am meisten der Flamme des brennenden Zinks ähnlich ist. Ein Gemisch von 4 Theilen Ammoniakgas mit 5 Th. Stickoxydgas kann durch den elektrischen Funken entzündet werden und verbrennt mit einem Knall. Angezündeter Phosphor und stark glühende Kohle, die man in Stickoxydgas bringt, brennen mit demselben Glanze, wie im Sauerstoffgas; entzündeter Schwefel hingegen verlöscht darin. Der Pyrophor (eine aus Schwefel, Kalium, Kohle und Thonerde zusammengesetzte selbstentzündliche Masse) entzündet sich und brennt in diesem Gase mit einer schönen und hellen Flamme.

Das Stickoxydgas wird von der concentrirten Salpetersäure eingesogen und färbt dieselbe, nach Verschiedenheit der Menge derselben, grün oder roth. Nach Priestley's Angaben können 100 Theile Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewichte 90 Gewichtstheile Stickoxydgas aufnehmen. Wenn diese Angabe richtig ist, was geprüft zu werden verdient, so wäre die darin

enthaltene Salpetersäure dem größten Theile nach in salpetrige Säure verwandelt. Wird Sauerstoffgas durch diese rothe Säure geleitet, so verliert sie nach und nach ihre rothe Farbe und wird vollkommen oxydirt.

Man war lange der Meinung, dass, wenn salpetersaures Kali im Glühen unter Entwicklung von Sauerstoffgas zersetzt wird, sich zuerst salpetrigsaures Kali bilde, und dass, nachdem auch dieses zersetzt worden sei, eine Verbindung von Stickoxyd mit Kali zurückbleibe. Allein die Versuche, welche hierüber neuerlich von Mitscherlich angestellt worden sind, scheinen zu beweisen, dass, wenn hierbei die Hitze in dem Grade verstärkt wird, dass sich auch die salpetrige Säure zersetzt, diese in ihre Bestandtheile, in Sauerstoffgas und Stickgas, die entweichen, zerlegt wird, während theils Kali, theils Kaliumsuperoxyd zurückbleibt. Auch dadurch war keine Verbindung von Stickoxyd mit Kali hervorzubringen, dass man eine Auflösung von kaustischem Kali mit Stickoxydgas zusammenstellen liefs. Das Volumen des Gases vermindert sich zwar etwas dabei; man findet aber dann, dass das Kali salpetrige Säure aufgenommen und das nicht aufgenommene Gas sich in Stickoxydulgas verwandelt hat.

Das Stickstoffoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Stickstoff . . .	46,95 . . .	2
Sauerstoff . . .	53,05 . . .	2.

Aequivalentgewicht = 377,036 =  $\bar{N}$ . In Gasform besteht es aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Stickgas, verbunden ohne Condensation, woraus folgt, dass sein specifisches Gewicht = 1,0366 sein muss.

Das Stickoxydgas bildet Verbindungen sowohl mit Säuren, als auch mit verschiedenen Salzen.

*Schwefelsaures Stickoxyd.* Dieser Körper wurde 1812 von H. Davy entdeckt und krystallisirt erhalten aus einem Gemenge von Stickoxydgas, Sauerstoffgas und schwefligsaurem Gas; in völlig wasserfreiem Zustande setzte sich nichts daraus ab, aber sobald ein wenig Wasser hinzukam, oder wenn die Gase feucht gemengt wurden, so überzog sich die Innenseite des Glasgefäßes mit einer Krystallisation, welche dem Eise an Fensterscheiben ähnlich war. Die Bildung dieser neuen Ver-

bindung betrachtete H. Davy dann als den Schlüssel zur Erklärung der Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern aus schwefliger Säure und Luft durch Mitwirkung des Stickoxydgases. Die Zusammensetzung derselben wurde deshalb der Gegenstand von Untersuchungen mehrerer Chemiker, aber mit so variirenden Resultaten, dass kein zuverlässiger Schluss daraus gezogen werden konnte. Sie hatten jedoch die allgemeine Ansicht zur Folge, dass sie eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure und Wasser sei, bis zuletzt Heinrich Rose ihre richtige Natur ausmittelte, was hernach durch Versuche von Adolph Rose und von De la Provostaye bestätigt wurde.

Nach H. Rose wird sie in völlig isolirtem Zustande erhalten, wenn man in ein Glasgefäß, dessen Innenseite mit einer dünnen Schicht wasserfreier Schwefelsäure überzogen worden ist, und nachdem man dann die Luft daraus durch eine trockene, nicht sauerstoffgashaltige Gasart, z. B. durch Kohlensäuregas oder Stickgas, ausgetrieben hat, völlig trockenes Stickoxydgas einleitet, und dessen Durchströmen durch das Gefäß langsam fortsetzt. Die Schwefelsäure absorhirt das Gas allmählig, und ihre dünne Schicht sättigt sich zuletzt ganz damit. Wendet man von der Säure eine dickere Schicht an, so ist es schwierig, sie im Innern gesättigt zu erhalten.

Adolph Rose erhielt sie auf die Weise, dass er in eine concentrirte Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht die Dämpfe einleitete, welche sich aus wasserfreiem salpetersauren Bleioxyd beim Erhitzen in einer Retorte bis zur völligen Zersetzung entwickeln. Dadurch erhielt er ein gelbgrünes Liquidum, aus dem sich farblose Krystalle absetzten. Der flüssige Theil wurde abgossen, die Krystalle auf unglasirtes Porcellan gelegt und damit in einen luftleeren Raum über Schwefelsäure gebracht. Das poröse Porcellan sog dann die Säure ein, und die Krystalle wurden auf diese Weise davon befreit und trocken erhalten.

De la Provostaye condensirte schwefligsaures Gas in künstlicher Kälte und fing dann darin das Product von der Erhitzung des salpetersauren Bleioxyds auf. Dann wurde das Gefäß luftdicht verschlossen und 3 Tage lang bei Seite gestellt, wodurch er eine krystallisirte und eine flüssige Masse erhielt. Der Versuch ist jedoch nicht ohne alle Gefahr. Die

Flasche explodirt leicht nach dem Verschliessen, und beim Oeffnen stößt sie immer eine Menge Gas mit einer explosionsähnlichen Gewalt aus, worauf sich der flüssige Theil rasch verflüchtigt. Die Krystalle halten jedoch noch etwas davon zurück, was bei  $+ 125^{\circ}$  vollkommen davon weggeht.

Als Vorlesungsversuch bereitet man sie leicht auf die Weise, dass man ein wenig concentrirte Schwefelsäure in eine trockene Flasche gießt und auf der Innenseite derselben umherschwenkt; dann leitet man einen Strom von Stickoxydgas hinein, wodurch sich sehr bald die Innenseite der Flasche mit Krystallen von schwefelsaurem Stickoxyd bekleidet.

Sowie diese Verbindung aus wasserfreier Schwefelsäure und Stickoxydgas erhalten wird, ist sie farblos, amorph und hart. Sie raucht nicht in der Luft, schmilzt in höherer Temperatur und sublimirt sich unverändert. Nach De la Provostaye ist ihr Schmelzpunkt  $+ 217^{\circ}$ . Sie krystallisirt beim Erkalten, und um so regelmässiger, je langsamer die Abkühlung geschieht. Die Krystalle sind rechteckige Prismen. Ihr Siedepunkt ist bedeutend höher als ihr Schmelzpunkt. In der Luft erleidet sie eine doppelte Veränderung, die Schwefelsäure zieht Feuchtigkeit daraus an, und das Stickoxyd oxydirt sich zu salpetriger Säure, wodurch eine flüssige Verbindung von wasserhaltiger Schwefelsäure und salpetriger Säure entsteht. Wird ein wenig Wasser mehr hinzugesetzt, so entwickeln sich rothe Dämpfe, die auch in einer sauerstoffgasfreien Luft roth werden, ein Beweis, dass sie salpetrige Säure und nicht Stickoxydgas sind. Vermischt man sie aber mit Wasser, ehe sie der Luft ausgesetzt gewesen ist, so entwickelt sich daraus Stickoxydgas, welches nicht eher roth wird, als bis es mit Luft in Berührung kommt; und wird das Gemisch dann gelinde erhitzt, bis das Gas völlig ausgetrieben ist, so bleibt keine Spur von Salpetersäure in der Flüssigkeit zurück, was man erkennt, wenn man sie so, wie weiter unten angeführt werden soll, mit schwefelsaurem Eisenoxydul prüft. Dieser Umstand, sowie auch die Methode, nach welcher H. Rose sie hervorgebracht, beweisen hinreichend, dass sie nicht aus Schwefelsäure und salpetriger Säure besteht, wie man anfänglich lange Zeit glaubte.

Das schwefelsaure Stickoxyd ist in wasserhaltiger Schwefelsäure löslich, und man kann dieselbe davon wieder abde-

stilliren, weil sie flüchtiger ist, als das schwefelsaure Stickoxyd. Die Lösung hat eine gelbe Farbe, so lange sie noch heiß ist, aber beim Erkalten wird sie farblos. Auch aus dieser Lösung kann das Stickoxyd in Gasform ausgetrieben werden, wenn man sie mit einer hinreichenden Menge Wassers verdünnt.

Es besteht nach der Analyse, welche H. Rose mit der aus wasserfreier Schwefelsäure bereiteten Verbindung angestellt hat, aus:

	Procente.	Atome.
Stickoxyd . . . .	27,33 . . . .	1
Schwefelsäure . . . .	72,67 . . . .	2.

Äquivalentgewicht = 1379,396 =  $\text{N}\ddot{\text{S}}^2$ . Die Schwefelsäure enthält hier, gleichwie in allen ihren neutralen Salzen, dreimal so viel Sauerstoff, als das damit verbundene Oxyd.

De la Provostaye analysirte die Verbindung, welche er nach seiner Methode dargestellt hatte, und welche krystallisirt war. Er fand darin 11,79 Proc. Stickstoff und 27,78 Proc. Schwefel, und nahm das Fehlende = 61,03 als Sauerstoff an. Dies entspricht sehr gut der Formel  $\text{N} + 2\ddot{\text{S}}$ ; aber es entspricht auch eben so gut der Formel  $\text{N}\ddot{\text{S}}^2 + \text{H}$ , und es ist also möglich, dass sie, da eine geringe Menge Wasser diese Verbindung nicht zersetzt, im krystallisirten Zustande 1 Atom Wasser enthält, während sie im amorphen Zustande wasserfrei ist. Kuhlmann hat gefunden, dass, wenn man 1 Atomgewicht wasserfreier Schwefelsäure mit 1 Äquivalentgewicht Salpetersäure von 1,521 spec. Gewicht vermischt und das Gemisch destillirt, sich Sauerstoffgas und ein wenig rothe Salpetersäure entwickelt, während eine Verbindung von Schwefelsäure mit Stickoxyd zurückbleibt, die beim Erkalten krystallisirt. In dieser muss also das Wasseratom der Salpetersäure zurückgeblieben sein.

Ich habe im Vorhergehenden angeführt, dass die sogenannte englische Schwefelsäure oft durch Salpetersäure und Stickoxyd verunreinigt sei. Wird salpetrige Säure oder die rothe rauchende Säure mit Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt, so zersetzt sie sich in Stickoxyd, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, und in Salpetersäure, welche darin aufgelöst zurückbleibt. Wird diese Schwefelsäure destillirt, so geht im Anfange der Destillation die Salpetersäure über, und das schwefelsaure

Stickoxyd erst am Ende, so dass in einer gewissen Periode der Destillation das Uebergehende weder Salpetersäure noch schwefelsaures Stickoxyd enthält. Adolph Rose hat eine Methode angegeben, um zu bestimmen, ob eine Schwefelsäure, in welcher man bei der Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine von den Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff gefunden hat, nur Stickoxyd oder aufer diesem auch Salpetersäure enthält. Man verdünnt die Säure mit ihrer 10fachen Gewichtsmenge Wassers, erhitzt das Gemisch bis zum Kochen und lässt es dann wieder erkalten. Dabei wird das Stickoxydgas vollständig ausgetrieben, aber nicht die Salpetersäure. Wird diese Säure dann durch Zumischung einer grössern Menge reiner concentrirter Schwefelsäure concentrirter gemacht, ohne welche die Reaction nicht eben so empfindlich wird, und tropfenweise mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, so färbt sie sich rothbraun oder schwarzbraun, wenn sie Salpetersäure enthält; im entgegengesetzten Falle entsteht keine Reaction, weil das Stickoxyd durch die Verdünnung und Erhitzung bis zum Kochen vollkommen entfernt worden ist. Im Uebrigen hat A. Rose das zweifach chromsaure Kali oder das übermangansaure Kali als Reagentien bezeichnet, um die Gegenwart von Stickoxyd in einer farblosen und von organischen Einmengungen freien Schwefelsäure zu erkennen. Man löst eine geringe Spur von einem dieser Salze in der Säure, oder in einer andern reinen Schwefelsäure auf, welche letztere dann in die Säure, welche geprüft werden soll, eingetropft wird. Das chromsaure Kali löst sich mit gelber und, das übermangansaure Kali mit purpurrother Farbe auf. Enthielt aber die Säure Stickoxyd oder salpetrige Säure, so reduciren dieselben die Chromsäure zu Chromoxyd und die Uebermangansaure zu Manganoxydul; im erstern Falle wird das Liquidum grün und im letztern farblos. Alles kommt darauf an, dass kein Ueberschuss von dem Reaktionsmittel hinzukommt, weil es sonst durch seine überwiegende Farbe die Reaction versteckt.

*Salpetersaures Stickoxyd* ist der rothe, höchst flüchtige Körper, welcher entsteht, wenn sich 2 Volumen Stickoxydgas und 1 Vol Sauerstoffgas einander condensiren, oder welcher sich in gelinder Wärme von der rothen rauchenden Salpetersäure abdestilliren lässt. Er ist lange bekannt gewesen, und man hat ihn auf mehr-



fache Weise betrachtet. Der Umstand, dass er in Gasform 1 Vol. Stickgas auf 2 Vol. Sauerstoffgas enthält, veranlasste, dass man ihn als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs ansah, die man zuerst für salpetrige Säure hielt und auch so nannte. Aber nachdem die salpetrige Säure entdeckt worden war, hat ihn die französische chemische Schule abwechselnd Acide hypernitreux und Vapeur nitreuse genannt. Andere Chemiker haben ihn als eine chemische Verbindung von 1 Atom Salpetersäure mit 1 At. salpetriger Säure betrachtet, bis zuletzt das Verhalten des Stickoxyds zur Schwefelsäure bekannt wurde und Veranlassung gab, dasselbe Verhalten auch zur Salpetersäure zu vermuthen.

Es kann auf mehrfache Weise hervorgebracht werden. Vermischt man Stickoxydgas mit Sauerstoffgas z. B. zu gleichen Volumen, so condensirt sich vom Sauerstoffgas, wenn die umgebende Temperatur hinreichend niedrig ist, niemals mehr als die Hälfte des Volumens des Stickoxydgases, so dass dies die bestimmte Grenze ist, welche nicht überschritten wird. Sind die Gase vollkommen wasserfrei und ist die Temperatur niedriger als  $9^{\circ}$  unter  $0^{\circ}$ , so erhält man die Verbindung in farblosen Krystallen. Peligot bereitet sie auf folgende Weise: Stickoxydgas wird zuerst durch ein mit Stücken von Kalihydrat gefülltes Rohr geleitet, um es sowohl von Wasser, als auch von darin abgedunsteter Salpetersäure zu befreien, darauf durch ein zweites Rohr, welches wasserfreie Phosphorsäure enthält, um die letzten Spuren von vielleicht noch anhängender Feuchtigkeit wegzunehmen. Aus diesem Rohr lässt man es, gleichzeitig mit dem auf dieselbe Weise getrockneten Sauerstoffgas, in den für die Verbindung so nahe wie möglich erforderlichen Proportionen, in ein vorher vollkommen getrocknetes Glasrohr treten, welches mit einem Kältegemisch umgeben ist, dessen Temperatur unter  $-9^{\circ}$  sein muss, je kälter desto besser. Sie condensiren sich dann einander und die Verbindung schieft in durchsichtigen Prismen an. Aber wenn die Gase die geringste Spur Feuchtigkeit enthalten, so wird die Verbindung in flüssigem Zustande erhalten. Daher erhält man diese Krystalle auch nur im Anfange der Operation, so lange die zum Trocknen der Gase angewandten Mittel völlig trocknend wirken.

Man kann die flüssige Verbindung aus einer recht dunkel-

rothen, rauchenden Salpetersäure ziemlich rein erhalten, wenn man eine solche im Wasserbade in eine stark abgekühlte Vorlage überdestillirt, indem man die Destillation nicht so lange fortsetzt, bis die in der Retorte zurückbleibende Säure farblos geworden ist. Die übergegangene Säure ist dunkelroth und die in der Vorlage enthaltene Luft ist mit so tief rothen Dämpfen gemengt, dass sie bei einer Temperatur von  $+18^{\circ}$  ganz undurchsichtig ist. — Mitscherlich hat gefunden, dass, wenn man bei dieser Operation die Vorlage künstlich bis zu oder unter  $-10^{\circ}$  abkühlt und die Destillation bei einer langsam erhöhten Temperatur geschieht, so dass so wenig Salpetersäure als möglich übergeht, in der Vorlage sich zweierlei Flüssigkeiten ansammeln, die sich nach dem Zusammenschütteln wieder trennen. Von diesen ist die leichtere oder obere Schicht die Verbindung der Salpetersäure mit Stickoxyd mit einem höchst geringen Ueberschuss von ersterer, und die untere eine Auflösung der vorhergehenden in Salpetersäure, in dem Maße damit gesättigt, als sie bei dieser Temperatur sein kann, nämlich mit einem Gehalte von ungefähr  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichts. Es ist leicht, eine jede dieser Flüssigkeiten für sich zu nehmen.

Diese Verbindung kann ferner auch erhalten werden durch Destillation von trockenem salpetersauren Bleioxyd in einer Retorte bei Rothglühhitze; die sich entwickelnden gasförmigen Substanzen werden in eine bis zu  $-20^{\circ}$  abgekühlte, kleine Vorlage geleitet. Peligot giebt an, dass, wie sorgfältig man auch das salpetersaure Bleioxyd von Wasser zu befreien gesucht habe, die bei der Destillation desselben zuerst übergehende Portion der Verbindung doch immer ein wenig wasserhaltig erhalten und dadurch die Krystallisation verhindert werde, dass aber das, was überdestillirt, nachdem das zuerst übergehende Drittheil abgenommen worden, anschiesse, wenn die Vorlage in einer Temperatur unter  $-9^{\circ}$  erhalten wird.

Man kann diese Verbindung auch in Menge, wiewohl nicht wasserfrei, erhalten, wenn 1 Th. Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 bis 1,4 spec. Gewicht in einem Destillationsgefäße zusammen erhitzt und die sich daraus entwickelnden rothen Dämpfe in einer bis zu  $-16^{\circ}$  abgekühlten Vorlage aufgefangen werden.

Diese Verbindung besitzt folgende Eigenschaften: Voll-

kommen wasserfrei, schießt sie bei der Condensation aus der Gasform in einer Temperatur unter  $-9^{\circ}$  in durchsichtigen farblosen Prismen an, deren Schmelzpunkt  $-9^{\circ}$  ist. Einmal geschmolzen, krystallisirt sie nachher selbst nicht bei  $-17^{\circ}$  wieder. Daher kann man die Krystalle nicht erhalten, wenn die Condensation des Gases über  $-9^{\circ}$  geschieht, oder wenn sie sich einmal in flüssiger Form condensirt hat. Ihr Siedepunkt ist nach Peligot  $+22^{\circ}$ .

Die condensirte und liquide Säure ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur roth. Bei einer niedrigeren Temperatur wird sie orange-gelb; bei  $-10^{\circ}$  ist sie gelb und bei  $-20^{\circ}$  noch heller oder selbst farblos. Ihr spec. Gewicht ist 1,451. Sie kocht bei  $+28^{\circ}$ , und bei  $-40^{\circ}$  gesteht sie zu einer weissen Masse. Sie kann mit einer kleinen Quantität Wasser vermischt werden, ohne dass sie sich zersetzt, aber durch mehr Wasser entwickelt sich Stickoxydgas. Dabei fängt sie an ihre Farbe zu verändern. Nach dem Verhältnisse des zugesetzten Wassers wird sie rothgelb, gelb, grün und zuletzt schön blau, und durch noch mehr Wasser wird sie farblos. Bei jedem Zusatz von Wasser entwickeln sich neue Portionen Stickoxydgas, und wenn Wasser keine Gasentwicklung mehr hervorbringt, so kann durch Sand, Glaspulver oder andere pulverförmige, gegen die Flüssigkeit indifferente Körper noch ein wenig mehr ausgetrieben werden.

Die Zusammensetzung dieses Körpers, wenn man ihn als eine eigene Oxydationsstufe des Stickstoffs betrachtet, ist

	Procente.	Atome.
Stickstoff . . . .	30,33 . . . .	2
Sauerstoff . . . .	69,67 . . . .	4.

Aequivalentgewicht =  $577,036 = \ddot{\text{N}}$ . Viele Umstände sprechen jedoch dafür, dass seine Zusammensetzung nicht so einfach ist. Bei denselben relativen Quantitäten von Stickstoff und Sauerstoff kann er bestehen aus

	Procente.	Aequivalente.
Salpetriger Säure . . . .	57,66 . . . .	1
Salpetersäure . . . .	41,34 . . . .	1.

Aequivalentgewicht =  $1154,072 = \ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$ . Wir haben eine Art entsprechender Verbindung zwischen Schwefelsäure und schwefliger

Säure; aber richten wir die Aufmerksamkeit auf die analoge Zusammensetzung der letztern mit Stickoxyd, in sofern sowohl das Stickoxyd als auch die schweflige Säure 2 Atome Sauerstoff enthalten, so wie auch auf die entsprechende Verbindung des Stickoxyds mit Schwefelsäure, ferner darauf, dass diese Verbindung entsteht, wenn man concentrirte Salpetersäure mit Stickoxydgas sättigt, und dass sie durch Wasser und beim Sättigen mit Salzbasen in diese Bestandtheile getrennt wird, so sprechen die Analogien offenbar für die Ansicht, nach welcher sie zusammengesetzt ist aus

	Procente.	Aequivalente.
Stickoxyd . . .	21,78 . . .	1
Salpetersäure . . .	78,21 . . .	2.

Aequivalentgewicht =  $1631,08 = \ddot{N} + 2 \ddot{N}$ . Wir werden in der Folge mehrere Verbindungen zwischen ungleichen Oxyden von einem und demselben Radical kennen lernen. Man hat also einigen Grund, sie als aus dem niedrigsten und dem höchsten Oxydationsgrade, die mit den relativen Proportionen der Bestandtheile vereinbar sind, zusammengesetzt zu betrachten, weil bei ihnen die elektrischen Gegensätze am größten sind. Aber daraus folgt jedoch nicht immer, dass sie sich unbedingt in diese theilen lassen müssen, weil die Umstände, welche die Theilung bedingen, zuweilen eine Theilung in dazwischen liegende Oxydationsgrade hervorbringen. So wird z. B. die Verbindung von 1 Atom Manganoxydul und 1 At. Manganoxyd bald in diese beiden, bald in 2 At. Manganoxydul und 1 At. Mangansuperoxyd getheilt\*); auf ähnliche Weise theilt sich das salpetersaure Stickoxyd bald in 1 At. Stickoxyd und 2 At. Salpetersäure, bald in 1 At. Salpetersäure und 1 At. salpetriger Säure, je nach den Umständen, die die Theilung veranlassen, wodurch es in Rücksicht auf die Theilungs-Phänomene ganz gleichgültig wird, welcher von den beiden letzteren Zusammensetzungs-Ansichten man den Vorzug giebt.

Das salpetersaure Stickoxyd wird nur dann rein und frei

\*) Dass jedoch diese letztere nicht die richtige Verbindungsart ist, ersieht man daraus, dass in der Verbindung  $Mn + \ddot{Mn}$  das Manganoxyd gegen Eisenoxyd, Chromoxyd und andere Oxyde, die aus 2 Atomen Radical und 3 At. Sauerstoff bestehen, ausgewechselt werden kann.

von eingemengter salpetriger Säure erhalten, wenn man Stickoxydgas mit einem Ueberschuss von Sauerstoffgas vermischt condensirt. Leitet man Stickoxydgas in diese Verbindung, so wird sie auf die bereits angeführte Weise zersetzt, es bildet sich salpetrige Säure, und man erhält ein Gemenge von salpetriger Säure und salpetersaurem Stickoxyd. Von derselben Beschaffenheit ist die Säure, welche erhalten wird, wenn man Stickoxydgas in Salpetersäure von einer gewissen Concentration bis zur völligen Sättigung einleitet. Vergleicht man die Quantität von Stickoxydgas, welche nach Priestley's Angabe von einer bestimmten Quantität Salpetersäure absorbirt werden kann, so zeigt es sich sogleich, dass der größte Theil der Salpetersäure darin zu salpetriger Säure reducirt worden ist, und dass sich nur ein geringerer Theil als salpetersaures Stickoxyd erhalten hat. Von der gröfsern oder geringern Menge dieser zufälligen Einmischung von salpetriger Säure rührt es ohne Zweifel her, dass man bei der Sättigung des rothen Körpers mit concentrirten Lösungen von Alkalien unter Entwicklung von Stickoxydgas, salpetersaures und zugleich salpetrigsaures Alkali bekommt.

Die Farben-Veränderungen, welche bei der Vermischung des salpetersauren Stickoxyds mit Wasser entstehen, gehören der salpetrigen Säure an. Die Erklärung davon scheint folgende zu sein: Die Verbindung verträgt einen Zusatz von Wasser, bis sich  $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}^2 + 2 \text{H}$  gebildet hat. Was noch mehr hinzukommt, zersetzt sie; aber dabei übt das Stickoxydgas seine reducirende Einwirkung auf die Salpetersäure aus, und was nicht augenblicklich gasförmig weggeht, verwandelt eine Portion derselben in salpetrige Säure, wodurch ein zuerst grünes und darauf blaues, wasserhaltiges Gemenge von Salpetersäure mit salpetriger Säure entsteht, dessen Farbe durch mehr Wasser verschwindet, ohne dass jedoch die salpetrige Säure zerstört wird, denn die so verdünnte Säure wird durch zweifach chromsaures Kali grün und entwickelt Stickoxydgas beim Kochen, wodurch die salpetrige Säure in Stickoxydgas und in Salpetersäure zersetzt wird.

Das Stickoxyd verbindet sich außerdem mit *anderen Säuren*. Wir werden im Folgenden sehen, dass ein phosphorsaures Stickoxyd existirt. Lässt man Fluorborgas in Salpetersäure von 1,521 spec. Gewicht sich condensiren, so bringt es darin

dieselbe Wirkung hervor, wie wasserfreie Schwefelsäure. Es verbindet sich mit dem Wasseratom der Säure und die Salpetersäure wird in Sauerstoffgas und in salpetersaures Stickoxyd zersetzt. Wird die Verbindung destillirt, so geht das letztere weg, und zurück bleibt ein syrupdickes Liquidum, welches aus fluorborsaurem Stickoxyd besteht und woraus das Stickoxyd durch Verdünnung mit Wasser ausgetrieben werden kann. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind im Uebrigen bis jetzt nicht studirt.

Das Stickoxyd bildet mit schwefliger Säure eine gepaarte Säure, welche aus  $\text{S} + \text{N}$  besteht, welche aber nur in Verbindung mit den stärksten Basen Bestand hat und sich zersetzt, wenn man sie durch andere Säuren frei macht, oder wenn man sie auf schwächere Basen überträgt, wobei die schweflige Säure auf Kosten des Stickoxyds zu Schwefelsäure oxydirt wird unter Entwicklung von gasförmigem Stickoxydul.

Von den Verbindungen des Stickoxyds mit Salzen, die im Uebrigen bei den einzelnen Salzen angeführt werden sollen, will ich hier nur der der Eisenoxydulsalze und der damit proportionalen Eisen-Haloidsalze erwähnen. Wenn die Lösung eines solchen Salzes in Wasser mit Stickoxydgas in Berührung kommt, so wird dasselbe rasch davon eingesogen, die Lösung färbt sich zuerst braun und zuletzt wird sie undurchsichtig und schwarzbraun. Vermischt man die mit dem Gas gesättigte Lösung mit einer Lauge von kaustischem Kali, so verbindet sich das Alkali mit der Säure und das Stickoxyd mit dem Eisenoxydul, welches niedergeschlagen wird. Löst man es dann in einer andern Säure auf, so erhält man eine ähnliche schwarzbraune Lösung, wenn man die gefällte Verbindung vor Oxydation, wozu sie große Neigung hat, geschützt hatte.

Diese Farben-Veränderung der Eisenoxydulsalze durch Stickoxydgas wird als wichtiges Reagens zur Entdeckung der Gegenwart von Salpetersäure oder von Stickoxyd angewandt. Die beste Anwendungsmethode ist von Desbassayns de Richemont angegeben worden, nach welcher man  $\frac{1}{20000}$  Salpetersäure in einer Flüssigkeit entdecken kann. Man nimmt eine kleine Probe, z. B. 1 Gramm von der Flüssigkeit, welche geprüft werden soll, vermischt sie mit der 4- bis 6fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, die kein Stickoxyd oder salpetrige Säure enthält, und lässt in dieses saure Gemenge einen oder zwei Tropfen von einer concentrirten Lösung

des schwefelsauren Eisenoxyduls in Wasser einfallen, vermischt sie durch Umrühren sehr genau und fährt dann mit dem tropfenweisen Zusetzen und Umrühren fort. Enthält das Liquidum Salpetersäure, so wird dieselbe durch die ersten Tropfen des Eisenoxydulsalzes zersetzt, wodurch ein Eisenoxydsalz entsteht und außerdem Stickoxyd, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet. Wenn dann so viel von dem Eisenoxydulsalz hinzugekommen ist, dass sich alle Salpetersäure zersetzt hat, so vereinigt sich das Stickoxyd mit dem zugesetzten schwefelsauren Eisenoxydul und bildet die vorhin erwähnte braune Lösung, deren Farbe, wenn der Gehalt an Salpetersäure bedeutend ist, braunschwarz werden kann. Beträgt die Quantität der Salpetersäure nur eine Spur, so wird die Flüssigkeit rosenroth und durch eine etwas größere Menge rothbraun. Der Zusatz von Schwefelsäure hat hierbei den Zweck, das Stickoxyd zurückzuhalten, bis alle Salpetersäure zersetzt ist; er befördert auch die Empfindlichkeit der Reaction in dem Grade, dass sie in Fällen, wo sie sich ohne Schwefelsäure nicht zeigt, sogleich zum Vorschein kommt, wenn man dieselbe hinzufügt. Enthält die untersuchte Flüssigkeit nur Stickoxyd, so bewirkt schon der erste Tropfen des Eisenoxydulsalzes eine braune Färbung derselben.

Das Stickoxydgas hat eine technische Anwendung, deren ich bereits bei der Bereitung der sogenannten englischen Schwefelsäure erwähnt habe. Es ist beim Einathmen unbedingt tödtlich, indem es sich in der Luftröhre und in den Lungen mit Sauerstoff verbindet und damit salpetrige Säure oder salpetersaures Stickoxyd hervorbringt, wodurch die Innenseite der Luftwege auf eine unrettbare Weise angegriffen wird.

#### 4. Stickstoffoxydul.

Wenn man dem Stickoxydgase einen Theil seines Sauerstoffs entzieht, so verwandelt es sich in eine andere Gasart, welche das Oxydul des Stickstoffs ist und sich vom Stickoxydgase sehr wesentlich unterscheidet. Man erhält sie, wenn man Stickoxydgas über einer Auflösung von schwefligsaurem Kali, oder über einem Gemenge von Schwefel, Eisenteile und Wasser, oder über angefeuchteten Eisenspähen, abgesperrt stehen lässt. Das Stickoxydgas tritt dabei einen Theil seines Sauer-

stoffs an diese Körper ab und vermindert sich bis zur Hälfte seines Volumens.

Das Stickoxydulgas entsteht auch, wenn Zink in sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst, ferner, wenn Alkohol durch Salpetersäure langsam in Aether verwandelt, und endlich, wenn Stickoxydgas mit Phosphorwasserstoffgas gemengt, oder über glühendes Eisen geleitet wird. Am besten erhält man es indessen aus salpetersaurem Ammoniak. Dieses Salz, von dem weiter unten die Rede sein wird, muss zu diesem Behuf mit einer von Chlorwasserstoffsäure freien Salpetersäure bereitet sein; wenn man es mit gemeinem Scheidewasser macht, muss dieses vorher so lange mit salpetersaurem Silber vermischt werden, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Chlorwasserstoffsäure wird dabei durch das Silberoxyd zersetzt und als Chlorsilber ausgeschieden und das überschüssig zugesetzte Silbersalz mit kohlensaurem Ammoniak zerlegt, worauf die Lösung filtrirt und bis zum Krystallisiren abgedunstet wird. Das Salz wird in eine Retorte mit Entwicklungsrohr (Fig. 1. Taf. I.) eingelegt, und über der Flamme einer Lampe oder über einigen Kohlen erhitzt. Es schmilzt erst und kommt dann in's Kochen, wobei das Gas in großer Menge entwickelt wird. Zeigen sich weisse Dämpfe in der Retorte, so ist die Hitze zu stark und es wird ein Theil des Salzes sublimirt. Bei dieser Zerlegung verbindet sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoffe der Salpetersäure zu Wasser, und der Stickstoff desselben mit dem Stickoxyd (welches eigentlich bei der Zersetzung der Säure erzeugt werden würde) zu Stickoxydul; so dass, wenn die Operation richtig geleitet worden ist, man aus dem salpetersauren Ammoniak nichts Anderes erhält, als dieses Gas und Wasser. Das Gas wird über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz in Wasser aufgefangen. Nimmt man dazu reines Wasser, so erleidet man, durch das Einsaugen des Gases im Wasser, einen bedeutenden Verlust. Entwickelt man das Gas aus einem unreinen, Chlor haltigen Salze, so erzeugt sich anfangs eine Menge Chlor, wodurch das Gas verunreinigt wird und wovon es durch Umschütteln mit Wasser nicht befreit werden kann, weil beide Gasarten ziemlich gleich löslich darin sind. In diesem Falle muss es daher mit einer Lauge von ätzendem Kali, oder mit Kalkwasser umgeschüttelt werden. Noch eine andere Verunreinigung des Gases entsteht, wenn



bei seiner Bereitung aus salpetersaurem Ammoniak die Hitze zu stark wird; es entwickelt sich dann ein Theil Ammoniak unzersetzt, und die Salpetersäure wird nur bis zu Stickoxydgas reducirt, welches sich mit dem Stickoxydul vermischt. Es kann größtentheils durch eine Auflösung von Eisenvitriol weggeschafft werden.

Diese Gasart wurde 1776 von Priestley entdeckt. Davy entdeckte im Jahre 1800 deren Wirkungen bei dem Einathmen und mittelte die Eigenschaften derselben aus, wodurch sie höchst merkwürdig wird; und 1823 entdeckte Faraday, dass dieses Gas durch einen starken Druck zu einem Liquidum condensirt werden kann. Man verfährt dabei auf dieselbe Weise, wie ich bei Condensation des Cyangases anführte, mit dem Unterschiede, dass man salpetersaures Ammoniak in die Röhre legt, und dass hierzu eine viel stärkere Röhre nothwendig ist. Man erhitzt das Ende der Röhre, worin das Salz liegt, während man das andere künstlich abkühlt. Durch die Hitze wird das Salz zersetzt, und in dem kalten Ende sammeln sich zwei Flüssigkeiten an, von welchen die unterste eine gesättigte Auflösung von Stickoxydul im Wasser und die obere condensirtes Stickoxydul ist. Bei  $+7^{\circ}$  Temperatur bedarf es 50 Atmosphären Druck, und zerschmettert daher leicht die Röhren, weshalb der Versuch mit Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln angestellt werden muss. Das Stickoxydul ist in diesem Zustande ein farbloses, sehr leichtflüssiges Liquidum, welches das Licht weniger als irgend ein anderer bekannter flüssiger Körper bricht. Bei  $-23^{\circ}$  erhält es sich noch flüssig. Wird das Ende der Röhre, worin es sich befindet, bis zu  $+10^{\circ}$  erwärmt und das andere bis zu  $-18^{\circ}$  abgekühlt, so geräth es in's Kochen und destillirt in das kältere Ende über. Wird die Röhre abgebrochen, so verwandelt es sich mit Explosion in Gas.

Als Gas ist es farblos und ohne Geruch. Es ist schwerer als die atmosphärische Luft; sein durch directe Wägung gefundenes specifisches Gewicht ist 1,527. — Es wird vom Wasser aufgelöst, welches davon  $\frac{3}{4}$  seines Volumens aufnimmt. Das Wasser bekommt davon einen schwach süßlichen Geschmack und einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Der Alkohol nimmt davon etwas mehr als das  $1\frac{1}{2}$ fache seines Volumens auf. (Siehe die Tabelle S. 440.)

Es wird vom Stickoxydgase nicht verändert, auch nicht, wie dieses, von Eisenoxydulsalzen aufgelöst. Mit Wasserstoffgas gemengt und angezündet, verbrennt es mit einem starken Knall. Vermischt man reines Stickoxydulgas mit selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, so verändert es sich nicht; öffnet man aber die Flasche, worin die Mischung geschehen ist, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit einem Knall. Die Ursache davon ist, dass das Phosphorwasserstoffgas sich in diesem Gase nicht von selbst entzünden kann; wird aber das Gefäß geöffnet und das Gemisch von der Luft berührt, so entzündet es sich in der Oeffnung und verbrennt dann in der Flasche auf Kosten des Stickoxyduls augenblicklich. Der Versuch ist schön und leicht ausführbar, ohne Gefahr des Zerspringens des Glases, besonders wenn er in einer Flasche geschieht, die nur 2 bis 3 Cubikzoll Inhalt hat.

Ein angezündeter Spahn, welchen man in dieses Gas bringt, brennt darin mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgas, und ein glimmender Spahn entzündet sich mit Heftigkeit. Angezündeter Schwefel, der mit einer schwachen Flamme brennt, verlischt darin gänzlich; brennt er aber mit starker Flamme, oder sitzt er auf einem Hölzchen, welches sich sogleich mit entzündet, so fährt er fort zu brennen, aber nicht mit einer hellblauen Flamme, wie im Sauerstoffgas, sondern mit einer gelblichrothen, an den Kanten rosenroth gefärbten Flamme. Phosphor, den man angezündet hineinbringt, brennt mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgas, kann aber nicht darin entzündet werden, selbst wenn er von glühenden Körpern berührt wird. Ist aber das Gas mit atmosphärischer Luft verunreinigt, so entzündet er sich sehr leicht. Kohle und Eisen können in diesem Gase mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgase, verbrannt werden. Im Allgemeinen erfordern jedoch die Körper, die in diesem Gase verbrennen sollen, einen höhern Wärmegrad, als zur Entzündung im Sauerstoffgase.

Thiere und Menschen, welche dieses Gas einathmen, empfinden dabei einen eigenen angenehmen, süßlichen Geschmack, der die ganze Lunge auszufüllen scheint, und verfallen, wenn das Gas frei von atmosphärischer Luft ist, auch die Lunge vor dem Einathmen desselben gut von Luft entleert wird, in eine Art von behaglichem Rausch, der eine oder ein

paar Minuten dauert und ohne nachtheilige Folgen verschwindet. Das Einathmen geschieht aus einem Beutel von Goldschlägerhäutchen, der mit einem hinlänglich weiten, passenden Mundstücke versehen ist, auf die Weise, dass man aus dem Beutel ein- und in ihn ausathmet, auch die Nasenlöcher gut zählt. Das Volumen des Gases nimmt dabei schnell ab, und von 3 bis 4 Quart bleibt nach einer Minute Ein- und Ausathmen wenig mehr als einige Cubikzoll zurück. Der Rausch kann durch lang fortgesetztes Einathmen bis zum Verlust der Besinnung gehen. Man hat übrigens nicht gefunden, dass das Gas einen schädlichen Einfluss auf die Gesundheit hätte, und die Nachtheile, die Mancher davon empfunden hat, rührten von beigemengtem Chlor her, wenn bei der Entwicklung unreines Salz gebraucht worden ist, oder von Stickoxydgas, wenn die Hitze bei der Bereitung zu stark war, oder das Salz salpetersaures Silberoxyd oder Kupferoxyd enthielt. Auf jeden Fall muss man, ehe man die Einathmungsversuche anstellt, kleine Mengen des Gases in die Lungen einziehen, um zu sehen, ob es frei von Chlor oder Stickoxydgas ist, welche sich sogleich durch ein unangenehmes herbes oder selbst erstickendes Gefühl in der Luftröhre zu erkennen geben; überhaupt muss man wohl beachten, zum Einathmen nie ein Gas zu nehmen, welches nicht von Anfang an rein ist, denn es gelingt nie mit Sicherheit, es durch Waschen so rein zu erhalten, dass es ohne Unbequemlichkeit eingeathmet werden könnte. Wegen dieser berausenden Eigenschaften hat man das Gas auch Lustgas genannt. Es wird vom Blute aufgelöst, welches davon eine purpurrothe Farbe annimmt, und ein ganz kleiner Theil desselben wird beim Einathmen zersetzt. Ein in diesem Gas eingeschlossenes Thier stirbt an den fortwährenden Wirkungen des Berausens.

Mit den feuerfesten Alkalien kann das Stickoxydul, nach Davy's Versuchen, verbunden werden und damit eigene Salze geben, die einen eigenen, scharfen, ätzenden, alkalischen Geschmack besitzen. Diese Verbindungen können nur dargestellt werden, wenn ein Gemenge von ätzendem und schwefligsaurem Alkali in Stickoxydgas gebracht wird; dieses giebt nämlich seinen Sauerstoff an die schweflige Säure ab, und das Stickoxydul verbindet sich in dem Augenblicke, wo es gebildet wird, mit dem freien Alkali. Die Vereinigung kann indessen

nicht unmittelbar geschehen, und das Kali löst von diesem Gase nicht mehr, als das reine Wasser auf. Diese Verbindungen krystallisiren und werden durch die schwächsten Säuren zerlegt, mitunter selbst von der Kohlensäure der Luft, wobei das Stickoxydul ausgetrieben wird. Sie detoniren schwach mit brennbaren Körpern und sind übrigens wenig bekannt. Wenn man salpetersaure Baryterde zum Rothglühen erhitzt, so bildet sich eine Verbindung von Baryterde mit Stickoxydul, die man anfangs für Bariumsuperoxyd hielt. In stärkerem Feuer wird sie zersetzt. Leitet man, indem sie in einer Porzellanröhre glüht, Sauerstoffgas darüber, so wird dieses aufgesogen, die Baryterde in Superoxyd verwandelt und das Stickoxydulgas ausgetrieben.

Das Stickoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Stickstoff . . . .	63,9 . . . .	2
Sauerstoff . . . .	36,1 . . . .	1.

Atomgewicht = 277,036 =  $N_2O$  oder  $\dot{N}$ . In Gasform besteht es aus 2 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, condensirt von 3 zu 2 Vol., woraus ein spezifisches Gewicht = 1,5286 folgt.

Die Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs ist von Gay-Lussac erforscht worden und diente ihm, das von ihm entdeckte schöne Gesetz des relativen Raum-Verhältnisses der einfachen gasförmigen Körper in zusammengesetzten Gasen nachzuweisen. Er bestimmte ihre Zusammensetzung auf die Weise, dass er in genau abgemessenen Volumen jener Gase Kalium erhitzte, ein Metall, welches das Vermögen besitzt, bei höherer Temperatur den meisten oxydirten Körpern den Sauerstoff zu entziehen, und welches sich bei diesen Versuchen zu Kali oxydirte und Stickgas zurückliefs, dessen Volumen beim Stickoxydul gleich groß war mit dem Volumen des analysirten Gases, beim Stickoxydgas aber nur das halbe Volumen ausmachte. Da das spezifische Gewicht sowohl des Stickgases als der analysirten Gase bekannt war, so war es leicht, die Zusammensetzung der letzteren, oder die vom Kalium aufgenommene Sauerstoffmenge zu berechnen. — Die sicherste Art, die Zusammensetzung der beiden Säuren zu finden, besteht in der Zersetzung ihrer Ammoniaksalze durch

Hitze. Das salpetersaure Ammoniak verwandelt sich dadurch in Stickoxydulgas und Wasser, und das salpetrigsaure Ammoniak in Stickgas und Wasser, was mit keiner andern Zusammensetzung, als der oben angegebenen, vereinbar ist. Das Stickstoffgas kann sich also mit  $\frac{1}{2}$ , 1,  $1\frac{1}{2}$  und  $2\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas vereinigen, oder, wenn wir die Volumen verdoppeln, mit 1, 2, 3 und 5 Vol. Sauerstoffgas. Die hier fehlende Oxydationsstufe, nämlich von 2 Volumen mit 4, besteht in der Verbindung der Salpetersäure mit Stickoxyd.

Welche Anwendung man in der Heilkunde von der berauschenden Wirkung des Stickoxydulgases wird machen können, ist bis jetzt nicht versucht, verdient aber von den denkenden Aerzten erforscht zu werden. Das Gas wird vom Blut in den Lungen absorhirt, wie ich in der Thierchemie näher angeben werde. Das Blut erhält dadurch eine dunklere Farbe, wodurch das Roth der Lippen und Nägel ein bläuliches Ansehen bekommt und die Gesichtsfarbe blass und bleifarben wird, wie bei einem Todten, was mit dem Ausdruck von Lebhaftigkeit und Fröhlichkeit, den das Gesicht während des kurzen Rauschzustandes unwillkürlich annimmt, bedeutend contrastirt. H. Davy mittelte durch Versuche an sich selbst aus, dass das Gas, wenn man es mit Luft mengt, seine berauschende Kraft verliert, und dass es, wenn es der einzuathmenden Luft beigemengt ist, ganz unschädlich ist, woraus zu folgen scheint, dass Versuche mit diesem Gas als Heilmittel wohl nicht gefährlich werden können, wenn man das Einathmen nicht zu lange fortsetzen lässt. Inzwischen hat man überall für seine Anwendung grofse Besorgniss gehabt aus dem Grunde, weil Chemiker, die das Einathmen desselben versuchten, ohne sich vorher durch Versuche zu überzeugen, dass es frei von Chlorgas oder Stickoxydgas war, bei diesen Einmengungen beinahe erstickt wären. Diese Einmengungen sind jedoch leicht zu vermeiden. Eine Person, die einmal das Gefühl von dem reinen Gase gehabt hat, erkennt beim Einathmen einer geringen Menge; sobald das Gas die Glottis berührt, ob es diese schädlichen Einmengungen enthält, und setzt dann das Einathmen nicht weiter fort. Ist das Gas rein, so veranlasst der erste Athemzug ein sehr angenehmes Gefühl, wie von etwas Süflichem, womit sich die Luftröhre und die Lunge erfüllen; im entgegengesetzten Fall entsteht ein stechendes und

widriges Gefühl, welches dann eine Weile fort dauert, wenn man auch das Einathmen nicht vollendet hat. Das angenehme Gefühl stellt sich ein, noch ehe sich der Rausch zu zeigen anfängt. Ich wiederhole, dass ein Gas, welches bei der Prüfung das stechende Gefühl hervorbringt, nicht werth ist, vom Chlor durch kaustisches Alkali, oder vom Stickoxydgas durch schwefelsaures Eisenoxydul gereinigt zu werden; man erhält es dadurch niemals so rein, dass es ohne Nachtheil eingeathmet werden kann. Es ist daher nothwendig, dass man mit aller Genauigkeit alle die Umstände beobachtet, welche erforderlich sind, um das Gas sogleich bei der Bereitung rein zu erhalten.

### III. Säuren und Oxyd des Phosphors.

#### 1. Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure kommt nur sparsam in der Natur vor, und stets gebunden an Basen. Am reichlichsten findet sie sich in den Knochen der Thiere als phosphorsaure Kalkerde; diese phosphorsaure Kalkerde haben die Pflanzen aus der Erde aufgenommen, die pflanzenfressenden Thiere haben sie aus den Pflanzen und die fleischfressenden Thiere von den Thieren erhalten, welche ihnen zur Nahrung dienen.

Wir haben gesehen, dass der Phosphor, gleich dem Schwefel, mehrere allotropic Zustände hat. Er bringt zwei isomere Säuren hervor; ob aber die Ungleichheiten in den Eigenschaften derselben von der Allotropie des Radicals herrühren, oder ob sie die Folge einer ungleichen Gruppierung der Atome der Grundstoffe, oder eine Folge beider Umstände sind, können wir nicht entscheiden.

Dieses Verhalten war den Chemikern lange entgangen. Die Veranlassung zur Entdeckung gab die Erfahrung, dass sich die auf nassem Wege bereitete Phosphorsäure mit einer Auflösung von Albumin in allen Verhältnissen vermischen lässt, ohne dass das Albumin dadurch coagulirt wird, wie dies durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure geschieht. Da gab Engelhart an, dass diese Erfahrung nicht gegründet sei und dass Phosphorsäure ebenfalls das Albumin coagulire. Bei den Untersuchungen, welche in Bezug auf diese sich widersprechenden Angaben folgten, erriethen sich Engelhart, dass

Er die von ihm angewandte Phosphorsäure durch Verbrennen des Phosphors bereitet und diese Säure nach der Auflösung in Wasser zu seinen Versuchen gebraucht habe. Er fand dann, dass dieselbe Säure, wenn sie einige Tage lang in Wasser aufgelöst gewesen war, die Eigenschaft verloren hatte, Albumin zu coaguliren, dass also die durch Verbrennung des Phosphors dargestellte Säure von der auf nassem Wege bereiteten abweichende Eigenschaften besitzt, dass sie aber nach der Auflösung in Wasser in sehr kurzer Zeit, und beim Erhitzen ihrer Lösung bis zum Kochen sogleich, in denselben Zustand übergeht, in welchem sich die letztere befindet.

Einige Zeit nachher machte Clarke die Entdeckung, dass das geglühet phosphorsaure Natron nach der Wiederauflösung in Wasser andere Eigenschaften besitzt, als vor dem Glühen. Er bemerkte, dass das gewöhnliche Salz, welches viel Krystallwasser enthält und dasselbe sehr leicht durch Verwittern verliert, dennoch 1 Atom Wasser mit einer solchen Kraft zurückhält, dass es erst beim Glühen daraus weggeht, und dass das Salz, so lange dieses Wasseratom nicht daraus entfernt worden ist, sich nach dem Wiederauflösen unverändert zeigt, aber dass man, wenn dieses Wasseratom daraus ausgetrieben worden ist, ein phosphorsaures Natron mit veränderten Eigenschaften hat, dessen Säure er *Pyrophosphorsäure* von  $\pi\upsilon\rho$ , Feuer, nannte.

Clarke's Angaben veranlassten eine ausführlichere Untersuchung über diesen Gegenstand von Graham, aus welcher hervorging, dass Phosphorsäure und phosphorsaure Salze in drei verschiedenen Modificationen erhalten werden können, von denen die erste die durch die Verbrennung des Phosphors gebildete Säure ist, und welche die sauren phosphorsauren Salze nach dem Glühen enthalten; die zweite ist in der von Clarke entdeckten Modification des phosphorsauren Natrons enthalten, und die dritte ist die auf nassem Wege dargestellte Phosphorsäure, und ist in den aus ihr hervorgebrachten Salzen enthalten. Graham fand den wesentlichen Unterschied in den chemischen Eigenschaften dieser Säuren darin, dass sich die erstere mit 1 Atom der Basen, welche 1 At. Sauerstoff enthalten, zu neutralen Salzen verbindet, die zweite mit 2 und die dritte mit 3 At. Basis. Diese Ansicht ist jedoch nicht völlig richtig, weil die zweite und dritte die-

selbe Sättigungscapacität besitzen, und die dritte basische Verbindungen bilden kann, welche 3 oder mehrere Atome Basis enthalten, was von der ersten und zweiten nicht bekannt ist. Eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure der dritten Modification mit 3 At. von einem Alkali ist fast kaustisch alkalisch; aber Graham nimmt für 1 At. Basis das Wasseratom an, welches, wie oben erwähnt wurde, Glühhitze bedarf, um ausgetrieben zu werden.

Man unterscheidet diese Modificationen der Phosphorsäure durch Vorsetzung der Buchstaben a, b, c, z. B. *a*Phosphorsäure für die erste, *b*Phosphorsäure für die zweite und *c*Phosphorsäure für die dritte Modification. Man hat ihnen außerdem verschiedene Namen gegeben, man nennt die erste *Metaphosphorsäure*, die zweite *Paraphosphorsäure* oder *Pyrophosphorsäure* und die dritte *gewöhnliche Phosphorsäure*.

Alle drei Säuren haben einerlei Zusammensetzung und Atomgewicht. Sie bestehen aus:

	Procente.	Atome.
Phosphor . . .	43,96 . . .	2
Sauerstoff . . .	56,04 . . .	5.

Atomgewicht = 892,285 =  $P^2O^5$  oder  $\ddot{P}$ .

1. *a*Phosphorsäure, *Metaphosphorsäure*. Diese Säure wird durch Verbrennung des Phosphors in wasserfreier Luft sehr leicht und ohne besondere Kosten auf folgende Weise erhalten: Man nimmt einen großen tubulirten Glaskolben, A Fig. 2. Taf. II., je größer, je besser. Der Hals desselben wird mit einem dicken und dichten Kork, durch welchen zwei Röhren gehen, luftdicht verschlossen. Das eine Rohr *BC* ist von Porzellan. Es ist gerade und endigt oben ein paar Zoll über dem Kork. Das andere Ende reicht bis auf  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Zoll vom Boden des Kolbens. Das obere Ende *B* ist mit einem dichten Kork versehen. An dem untern Ende ist mit Platindraht eine flache, kleinere Porcellanschale *D* aufgehängt. Diese Schale kann man auch auf einen kleinen, gut ausgeglühten und unter einer Glasglocke über Schwefelsäure erkalteten Untersatz von Bimstein setzen, der unmittelbar auf dem Boden des Kolbens ruht. Das zweite Rohr, *EF*, ist von Glas; es kann viel enger sein, endigt gleich unterhalb des



Korks und ist 1 Zoll über demselben in einen rechten Winkel gebogen. Durch den Tubulus des Kolbens wird ein, wie die Figur zeigt, in einem guten und wohlschließenden Kork befestigtes Glasrohr, *GH*, eingeführt, dessen im Innern des Kolbens befindliches Ende, *G*, in einiger Entfernung über der kleinen Schale *D* endigt und schwach gebogen ist, so dass der Luftstrom, welcher durch dasselbe eintritt, seine Richtung in die kleine Schale nimmt. Das andere Ende desselben, *H*, ist mittelst eines Kautschuckrohrs mit einem langen Chlorcalciumrohr oder mit einer andern Gas-Trocknungs-Anstalt luftdicht verbunden, so dass die Luft, welche durch *HG* in den Kolben einströmt, wasserfrei wird. Das Ende *E* von dem obern Rohr *EF* ist auf ähnliche Weise mit einem langen und einigermaßen weiten Glasrohr, *IK*, in Verbindung gesetzt, dessen anderes Ende mit einem Saugapparate verbunden ist. Das Rohr *IK* ist an beiden Enden mit Korken verschlossen, durch welche engere Glasröhren gehen von demselben Durchmesser wie *EF*. Vor den Kork an dem Ende *K* kann ein wenig Baumwolle gelinde zusammengedrückt gelegt werden, um die dem Gase staubförmig folgenden Theile zurückzuhalten. Wird dann der Saugapparat in Thätigkeit gesetzt, so saugt er Luft aus dem Kolben, die wieder durch getrocknete ersetzt wird, welche durch *HG* einströmt. Nachdem dann der Apparat mit trockner Luft angefüllt ist, öffnet man den Kork *B* des Rohrs *BC* und wirft ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphor hinein; dasselbe fällt durch das Rohr auf die Schale *D*, wo es angezündet wird, indem man ein erhitztes Glasrohr bis auf dasselbe führt und dann gleich wieder herauszieht. Darauf wird der Kork gleich wieder eingesetzt und der Saugapparat in Thätigkeit gebracht. Der Phosphor verbrennt dann zu Säure und die untaugliche Luft wird oben durch *EF* ausgezogen, während durch *HG* wieder neue Luft zuströmt. Die Phosphorsäure schlägt sich in dem Kolben in Gestalt von weissen Flocken nieder, und der Theil, welcher sich darin nicht absetzt, tritt rauchförmig heraus und setzt sich in *IK* ab, worin die Baumwolle die letzten Spuren davon zurückhält. Sobald ein Stück Phosphor verbrannt ist, legt man ein neues Stück hinein, womit man aber einige Augenblicke wartet, im Fall der Apparat sehr heiss geworden ist, so dass er sich erst wieder abkühlen kann. Bei dem Eingeben von neuem Phosphor ist die Schale gewöhnlich.

noch so heifs, dass er sich sogleich darauf entzündet. Auf diese Weise kann man fortfahren, so lange man noch Phosphor zu verbrennen hat; es ist dies die am wenigsten kostbare Bereitungsmethode der Phosphorsäure aus Phosphor.

Die gebildete Phosphorsäure ist voluminös, flockig und locker. Der grösste Theil davon setzt sich auf den Boden des Kolbens, aber auch an die Innenseite des Glases hängt sich viel an. Sie wird schnell in eine völlig trockne Flasche ausgeleert und in dieser zusammengedrückt. Die Flasche wird mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel, dessen oberes Dritheil mit Talg überzogen ist, durch festes Eindrehen verschlossen, so dass die Feuchtigkeit der Luft nicht eindringen kann. Der Theil, welcher nicht rasch genug aus dem Kolben genommen werden kann, wird in Wasser gelöst und als Phosphorsäure-Lösung aufbewahrt.

Was auf der Schale sitzt, kann durch Theile von der Schale verunreinigt sein, welche die Säure in der hohen Temperatur, die sie erhielt, daraus aufgenommen hat, und ausserdem enthält es Phosphoroxyd. Man löst es in Wasser auf, filtrirt das Phosphoroxyd ab und gebraucht die Lösung für Zwecke, wo absolute Reinheit nicht erforderlich ist. Es beträgt gewöhnlich nicht viel.

Die so erhaltene Säure bildet ein weisses, leichtes Pulver, in welchem sich unter dem Vergrößerungsglase keine Spur von Krystallisation entdecken lässt. Es lässt sich stark zusammendrücken. Ihr Verhalten in höherer Temperatur ist nicht sicher bekannt. Humphry Davy giebt darüber an, dass sie zuerst schmelze und sich dann unter der Glühhitze verflüchtige, woraus also folgt, dass sie im neu gebildeten Zustande gasförmig ist und sich dann condensirt, wenn sie durch die einströmende Luft abgekühlt wird. Auch Scheele giebt sie als flüchtig an. Sie besitzt ein grosses Vereinigungsstreben zu Wasser; lässt man sie in Wasser fallen, so entsteht ein Zischen, wie durch ein eingetauchtes glühendes Eisen, in Folge der Hitze, welche dabei in den Berührungspunkten zwischen Säure und Wasser entsteht. Dessenungeachtet bleibt ein Theil der Säure in dem Wasser als durchscheinende Massen ungelöst, die sich erst nach einer kleinen Weile vollkommen auflösen. Ihr Streben, sich mit Wasser zu verbinden, wird in vielen Fällen angewandt, und man hat angefangen, sie als Trocknungsmittel

für Gase zu gebrauchen, statt des Chlorcalciums, das sie im Vermögen, Wasser einzusaugen, bedeutend übertrifft. Viele organische Körper werden, wenn man sie mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, auf die Weise zersetzt, dass sich Wasserstoff und Sauerstoff, welche sie als Bestandtheile enthalten, zu Wasser verbinden, während das Uebrige von den Grundstoffen verbunden bleibt und einen neuen Körper bildet.

Die •Phosphorsäure kann mit 1 Atom Wasser verbunden werden. die Hälfte der Säure sich als •Phosphorsäure behält. Aber es ist sehr schwierig, diese Verbindung so hervorzubringen, dass sie frei von einer Verbindung der <sup>b</sup>Phosphorsäure mit Wasser ist. Sie kann jedoch erhalten werden, wenn man wasserhaltige <sup>b</sup>Phosphorsäure im Schmelzen mit wasserfreier Phosphorsäure im Ueberschuss vermischt und die Erhitzung fortsetzt, bis der Ueberschuss der wasserfreien Säure verflüchtigt ist. Die wasserhaltige •Phosphorsäure bleibt dann geschmolzen zurück und erstarrt beim Erkalten zu einem klaren Glas. Sie ist =  $\text{H}\ddot{\text{P}}$  und enthält 11,195 Procent Wasser. Sie ist löslich in Wasser ohne Veränderung, aber sie geht in dieser Lösung in kurzer Zeit in <sup>b</sup>Phosphorsäure und diese wieder in <sup>c</sup>Phosphorsäure über. Wird die frisch bereitete Lösung mit 1 At. Alkali auf 1 At. Phosphorsäure gesättigt, so erhält sich die •Modification in dem Salze. Das Unterscheidungs-Merkmal der •Phosphorsäure von den übrigen besteht darin, dass sie die Lösungen von Silberoxyd und von Kalkerde mit weißer Farbe und in Gestalt klebriger, terpenthin-ähnlicher Massen fällt.

Die folgenden Modificationen kann man in •Phosphorsäure verwandeln, wenn man 1 At. davon mit 1 At. Basis verbindet. die Verbindung zur Trockne verdunstet und glüht. Wasser löst dann •phosphorsaures Salz auf, und das vorher offenbar saure Salz ist nun neutral. Vor dem Glühen zersetzt das saure Salz kohlensaures Natron mit Aufbrausen, nach dem Glühen muss die Lösung desselben damit gekocht werden, wenn die Kohlensäure ausgetrieben werden soll, und dann bildet sich ein <sup>b</sup>phosphorsaures Salz. Wird •phosphorsaures Alkali verdunstet, so erhält man keinen salzähnlichen Körper, sondern eine klebrige Masse, wenn die Concentration bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist. Lässt man die Lösung eines solchen Salzes in Wasser etwas lange, z. B. ein

Jahr lang stehen, so ist der grösste Theil der Säure darin in cPhosphorsäure übergegangen, und die Lösung ist dann sauer geworden.

2. *bPhosphorsäure, Paraphosphorsäure*; diese Säure entsteht, wenn ein neutrales phosphorsaures Salz geglüht wird. Gewöhnlich wendet man dazu cphosphorsaures Natron an. Wird das geglühte Salz dann in Wasser aufgelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher nicht klebrig oder terpenthinähnlich wird, wie der von der aPhosphorsäure. Aus dem gefällten Silbersalze kann nach dem Waschen die bPhosphorsäure durch eine genau getroffene Menge von Salzsäure abgeschieden werden, indem diese Chlorsilber bildet und die bPhosphorsäure frei macht, welche sogleich abfiltrirt wird. Sie ist jedoch in diesem Zustande nicht von langem Bestand. Gleich nach dem Abfiltriren fällt sie noch Albumin und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, aber nach einigen Stunden ist sie in cPhosphorsäure übergegangen, so dass sie Albumin nicht mehr fällt und mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag giebt. Je mehr die Lösung verdünnt ist, desto schneller findet dieser Uebergang statt. In einer sehr concentrirten Lösung erhält sie sich länger. Durch Aufkochen der Lösung erfolgt der Uebergang sehr rasch.

Man kann diese Säure in wasserhaltigem Zustande erhalten, wenn man eine Lösung der Phosphorsäure verdunstet und zuletzt in einem Platintiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten bleibt dann eine farblose, klare, etwas weiche Masse zurück, welche wasserhaltige bPhosphorsäure ist. Sie besteht nach Dulong's Versuchen aus 79,4 Theilen Phosphorsäure und 20,6 Th. Wasser, was nach der Rechnung 79,864 Th. Säure und 20,136 Th. Wasser sein muss =  $\text{H}_2\text{P}^{\ddot{\text{P}}}$ . In Wasser aufgelöst verhält sich diese Säure, wie die aus dem Silbersalze abgeschiedene.

Peligot fand in einer, längere Zeit aufbewahrten, sehr concentrirten Auflösung der Phosphorsäure zweierlei Arten von Krystallen, von denen die eine sich an der Oberfläche und die andere auf dem Boden der Flüssigkeit abgesetzt hatte, und zwischen beiden befand sich ein syrupdickes Liquidum von 1,7 spec. Gewicht. Die oben auf der Lösung gebildeten Krystalle waren wasserhaltige cPhosphorsäure. Die auf dem

Boden entstandenen Krystalle waren körnig und enthielten 23 Procent Wasser, welcher Ueberschuss wohl darin seinen Grund hat, dass es unmöglich war, sie von der syrupdicken Mutterlange vollständig zu befreien. Man hat also Grund anzunehmen, dass sie  $\text{H}_2\text{P}$  gewesen sind.

3. *Phosphorsäure, gewöhnliche Phosphorsäure.* Man erhält dieselbe auf mehrfache Weise: entweder dadurch, dass Phosphor auf nassem Wege durch Chlor oder Salpetersäure oxydirt wird, oder auf die Weise, dass man sich phosphorsaure Salze von Kalkerde, Baryterde oder Bleioxyd verschafft und diese durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Am besten und leichtesten erhält man diese Säure, wenn man 1 Theil Phosphor bei gelinder Wärme mit 12 Th. verdünnter reiner Salpetersäure (die z. B. aus 4 Th. rauchender Säure und 8 Th. Wasser besteht) kocht. Es wird dabei der Phosphor auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und Stickoxydgas in Menge entwickelt. Am besten macht man diese Arbeit in einer Retorte mit tubulirter Vorlage, um die Salpetersäure aufzufangen, die zugleich mit dem Gase übergeht. Dabei oxydirt sich der Phosphor nicht sogleich vollständig zu Phosphorsäure, sondern es entsteht ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure. Der überdestillirenden Flüssigkeit folgt ein Rauch von phosphoriger Säure und selbst von Phosphordämpfen. Die Wirkung des Phosphors ist im Anfange sehr heftig, so dass zuerst eine geringere Menge davon zugesetzt werden darf, aber nachher kann man davon um so mehr zusetzen, je mehr Phosphor die Flüssigkeit bereits aufgelöst enthält. Die übergegangene Salpetersäure wird in die Retorte zurückgegossen, und wenn aller Phosphor aufgelöst ist, destillirt man den größten Theil des Liquidums über. Nachdem dabei die Flüssigkeit einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hat, fängt sie wieder an Stickoxydgas zu entwickeln. Der Theil des Phosphors, welcher vorher nicht zu Phosphorsäure oxydirt war, wird dann auf Kosten der Salpetersäure höher oxydirt. Zuletzt bleibt eine syrupdicke Säure zurück, die in der Wärme gelb ist und beim Erkalten farblos wird, sowie das schwefelsaure Stickoxyd. Man gießt sie dann in ein Platingefäß und erhitzt sie darin bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure, wobei sich am Ende noch einmal wieder Stickoxydgas

entwickelt, welches davon herrührt, dass die Phosphorsäure, aller Wahrscheinlichkeit nach, mit Stickoxyd verbunden war und dass dasselbe durch die Hitze ausgetrieben wird. Die Säure wird zuletzt bis zum Braunglühen erhitzt. Nach dem Erkalten ist sie dann wasserhaltige <sup>b</sup>Phosphorsäure, die durch stärkere Hitze in wasserhaltige <sup>a</sup>Phosphorsäure verwandelt werden kann, welche beim Erkalten eine harte, farblose, glasähnliche Masse bildet, welche in offener Luft zerfließt und sich leicht in Wasser auflöst, wobei sie sich stark erhitzt und wieder in <sup>c</sup>Phosphorsäure verwandelt.

Die <sup>c</sup>Phosphorsäure kann man ferner aus den Knochen bereiten. Die Knochenerde besteht nämlich zu  $\frac{4}{3}$  aus phosphorsaurem Kalk, und aus diesem lässt sich die Phosphorsäure auf folgende Weise ausscheiden. Die Knochen werden weiß gebrannt und in Salpetersäure aufgelöst, so lange sich noch etwas auflösen kann; hierauf wird die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt und mit einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd vermischt, bis das Gemenge einen süßen Geschmack annimmt. Geschieht die Fällung mit essigsaurem Blei, so enthält der Niederschlag bisweilen zugleich einen kleinen Antheil von phosphorsaurem Kalk, der sich jedoch sehr leicht zerlegen lässt, wenn man dem Gemenge einen geringen Ueberschuss von essigsaurem Blei zusetzt und dasselbe nachher einige Stunden digerirt. Die Phosphorsäure verbindet sich hier mit dem Bleioxyd zu einem im Wasser unlöslichen Salze, welches sich niederschlägt, während der Kalk mit der Salpetersäure verbunden bleibt. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum gebracht, mit kochendheißem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht, um ihn von etwa anhängenden brennbaren Stoffen zu befreien. Das phosphorsaure Bleioxyd wird sodann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich das Bleioxyd mit der letztern zu unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd verbindet und die Phosphorsäure frei wird, die sich in dem Wasser auflöst, womit die Schwefelsäure verdünnt war. 100 Theile geglühtes phosphorsaures Bleioxyd erfordern 33,25 Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, die mit 12 bis 16 Th. Wasser verdünnt werden. Die erhaltene Säure wird filtrirt und bis zur Syrupdicke abgedunstet, worauf sie durch Glühen im Platintiegel vom Wasser und der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure

befreit werden kann. Findet man die Säure bleihaltig, so kann man vor der Abdunstung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgehen lassen, oder sie, nach der Abdunstung bis zur Syrupsdicke, in Alkohol auflösen, wodurch das aufgelöste Bleisalz gefällt wird.

Eine andere Art, diese Säure zu medicinischem Gebrauch zu bereiten, ist die Digestion von 1 Theil gebrannter Knochen mit  $\frac{2}{3}$  ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure, die mit 10 Th. Wasser verdünnt ist. Man erhält dadurch schwefelsauren Kalk, der zum größten Theile ungelöst bleibt, und eine Auflösung von saurem phosphorsauren Kalk, die durch das Filtrum von dem Unaufgelösten abgeschieden wird. Die Lösung wird mit ätzendem Ammoniak vermischt, welches basischen phosphorsauren Kalk niederschlägt und in Verbindung mit der überschüssigen Säure als phosphorsaures Ammoniak in der Lösung zurückbleibt. Diese wird daher abgedampft und durch Filtriren von dem Gypse gereinigt, der sich allmählig noch niederschlägt, darauf das Salz eingetrocknet und in einem Platintiegel vorsichtig in glühenden Fluss gebracht, wobei das Ammoniak unter Aufschäumen der Masse ausgetrieben wird, die Säure aber zurückbleibt.

Zuweilen ist die Phosphorsäure arsenikhaltig, sowohl wenn sie aus Phosphor mit Salpetersäure, als auch wenn sie aus Knochen mit Schwefelsäure bereitet worden ist. In beiden Fällen rührt der Arsenikgehalt von der Schwefelsäure her, die, wie wir bereits gesehen haben, oft arsenikhaltig ist und welche ihren Arsenikgehalt der Phosphorsäure mittheilt, der dann mit der Phosphorsäure reducirt wird, wenn man dieselbe zur Bereitung des Phosphors anwendet. Daher hat man die Phosphorsäure, die man bereitet hat, stets auf einen Gehalt an Arsenik zu prüfen. Dies geschieht auf die Weise, dass man sie in Wasser auflöst, in die Lösung schweflige Säure einleitet, kocht, bis diese wieder ausgetrieben ist, wodurch die Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt wird, und dann Schwefelwasserstoffgas einleitet, wodurch das Arsenik in Gestalt von gelbem Schwefelarsenik niedergeschlagen wird. Versäumt man die Anwendung der schwefligen Säure, so kann man sich leicht dadurch irren, dass die Arseniksäure sehr schwierig durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Der Ueberschuss des letztern wird durch Kochen wieder ausgetrieben. Als Arzneimittel

darf keine Phosphorsäure und kein Präparat davon angewandt werden, wenn sie nicht vorher auf Arsenik geprüft und davon befreit worden sind.

Die cPhosphorsäure kann in Krystallen angeschossen erhalten werden, wenn man die nach dem Erhitzen festgewordene Säure einige Zeit lang in einem bedeckten, aber nicht verschlossenen Gefäße stehen lässt. Diese Krystalle sind entweder schwach geschobene vierseitige oder platte sechsseitige Prismen mit vierseitiger Zuspitzung und Durchgängen, die mit den Seiten des Prisma's parallel sind. Zuweilen bilden sie federförmig vereinigte Krystallnadeln. Indem sie allmähig zerfließt, bilden sich darin Krystalle, die ebenfalls bald wieder zerfließen, wenn das Gefäß nicht zu rechter Zeit verschlossen wird. Nach Versuchen von Brandes enthalten sie 3 Atome Wasser =  $\text{H}^3\text{P}$ , was nach der Rechnung 72,56 Th. Säure und 27,44 Th. Wasser ausmacht.

Die Phosphorsäure hat einen rein sauren, durchaus nicht brennenden Geschmack. Wird Phosphorsäure abgedampft und zuletzt in einem offenen Platintiegel bis zum Glühen erhitzt, so fängt sie als sichtbarer Rauch an abzudunsten. Es ist überhaupt eine nicht ungewöhnliche Erscheinung, dass Säuren, die Schmelzung bei Glühhitze vertragen, sich in geringer Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Durch Auflegung des Deckels wird dies verhindert, und die Hitze kann alsdann bis zum Weifsglühen gesteigert werden, ohne dass die Säure in's Kochen geräth. Dabei verliert sie Wasser, und zwar um so mehr, je länger die Hitze anhält. Nachdem sie nur eine kurze Zeit lang bis zum anfangenden Glühen erhitzt worden, ist sie nach dem Erkalten noch weich, so dass sich ein Glasstab in sie einsenken lässt; alsdann enthält sie aber immer noch Wasser. Es ist nicht untersucht, bei welcher Temperatur der Uebergang von bPhosphorsäure in aPhosphorsäure stattfindet, und in welcher Beziehung dieser Uebergang zu dem durch Erhitzen bewirkten Wasserverlust steht. Bei der Umwandlung von cphosphorsauren Salzen in bphosphorsaure durch Erhitzen, hat man bei mehreren derselben eine Feuererscheinung, ähnlich einer stattfindenden Verbrennung, wahrgenommen, ohne dass man aber nachher weder eine Gewichtszunahme noch eine Gewichtsabnahme finden konnte, so dass also diese Temperaturerhöhung wahrscheinlich dadurch



entsteht, dass die Phosphorsäure von dem einen isomerischen Zustande in den andern übergeht. Diese Feuererscheinung kann man besonders glänzend bei der sauren phosphorsauren Talkerde beobachten, nachdem man zuvor aus derselben alle flüchtigen Stoffe durch eine richtig getroffene Hitze ausgetrieben hat.

Enthält die Phosphorsäure, die man durch Verdunsten ihrer Auflösung in fester Gestalt erhalten will, fremde, feuerbeständige Substanzen, so üben diese nach dem Schmelzen einen bedeutenden Einfluss auf ihre Löslichkeit aus. Hierbei geschieht es zuweilen, dass, wenn man auf die erstarrte glasartige Säure Wasser gießt, auf ihrer Oberfläche ein so heftiges Zerspringen eintritt, dass kleine Theilchen der geschmolzenen Säure, indem sie sich von der Oberfläche losreißen, hoch in die Flüssigkeit hinauf, oder, wenn diese nur in dünner Schicht vorhanden ist, selbst bis über ihre Oberfläche und den Rand des Gefäßes hinaus geschleudert werden. Zuweilen scheint die Säure ganz unlöslich zu sein, und ihre scharfen Kanten und Ecken sieht man nicht sich abrunden; allein nach einiger Zeit fängt sie dennoch an, sich aufzulösen, und zuletzt findet man sie vollständig aufgelöst. Hatte indessen die Säure beim Schmelzen Gelegenheit, sich mit einer gewissen größern Menge Kalkerde, Thonerde oder Kieselsäure zu verbinden, so ist sie alsdann nach dem Erkalten kaum mehr im Wasser löslich. Darum darf diese Säure ebenso wenig in Thon- oder Porzellantiegeln, als in Glasgefäßen geschmolzen werden. In Silbertiegeln wird sie fast immer silberhaltig, so dass also nur Platintiegel sich zu dieser Schmelzung eignen. Allein auch diese können dabei zu ihrem Nachtheil manchen Zufälligkeiten ausgesetzt sein. Enthält nämlich die Säure brennbare Materien, z. B. hineingefallene Kohle, Papier, Extractivstoff von vorhergehenden Operationen u. dgl., so reduciren diese zwar für sich nicht die Phosphorsäure, allein an den Punkten, wo sie mit dem Platin in Berührung ist, entsteht, in Folge der Verwandtschaft des Metalls zum Phosphor, eine Zersetzung, es bildet sich Phosphorplatin, und breitet sich dies durch das Platin hindurch aus, so bekommt der Tiegel beim Erkalten Risse. Hat man so etwas zu befürchten, so vermischt man die Phosphorsäure mit etwas concentrirter Schwefelsäure, die

eher als die Phosphorsäure zersetzt wird, und deren Ueberschuss dann leicht verjagt werden kann.

Die Sättigungscapacität der Phosphorsäure ist  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalt = 11,21, und sie kann nicht mehr als 1 Atom Basis aufnehmen, ohne in eine von den anderen Modificationen überzugehen. Die  $\beta$  und  $\gamma$ Phosphorsäure haben gleiche Sättigungscapacität, nämlich  $\frac{2}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalt = 22,42, oder 2 Atome Basis verbinden sich mit 1 Atom Säure; aber zwischen ihnen ist der Unterschied, dass die  $\beta$ Phosphorsäure nicht mehr Basis aufnehmen kann, d. h. sie kann keine basische Salze bilden, ohne sich in  $\gamma$ Phosphorsäure zu verwandeln. Man hat wohl behauptet, dass die wahre Sättigungscapacität der  $\gamma$ Phosphorsäure = 33,63, oder 3 Atome Basis auf 1 Atom Säure sei, aber dies gründet sich darauf, dass sich  $\gamma$ phosphorsaures Alkali mit einem von den Wasseratomen, welche es aufnehmen kann, mit einer so grossen Kraft verbindet, dass es Glühhitze erfordert, um ausgetrieben zu werden. Dieses Atom hat man dann als ein drittes Atom Basis betrachtet. Diese Ansicht ist aus mehreren Gründen unrichtig. Die Eigenschaft, ein oder zwei Atome Wasser mit einer weit gröfsern Kraft zu binden, so dass zur Austreibung derselben Glühhitze erforderlich wird, gehört den Salzen mehrerer Säuren an, aber nicht als ein allgemeiner Charakter, denn sie findet bei gewissen Basen Statt, aber nicht bei anderen. So wird z. B. vom schwefelsauren Kali kein Wasser gebunden, aber schwefelsaures Zinkoxyd, welches sich mit 7 Atomen Wasser verbindet, hält eins davon mit einer solchen Kraft zurück, dass es erst im Glühen ausgetrieben wird. Man würde einen grossen Fehler begehen, wollte man hiernach die Sättigungscapacität der Schwefelsäure berechnen. Sättigt man ausserdem die  $\gamma$ Phosphorsäure mit 3 Atomen Kali oder Natron, so kann man Salze bekommen, die 3 Atome Basis auf 1 Atom Säure enthalten, aber dieselben schmecken fast kaustisch alkalisch und ziehen Kohlensäure aus der Luft an. Dies kann nicht der Charakter eines neutralen Salzes sein. Man hat hierbei die Idee von der höhern Sättigungscapacität der  $\gamma$ Phosphorsäure auch auf den Umstand gestützt, dass wenn man  $\gamma$ Phosphorsäure in eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd tropft, ein gelbes Silbersalz niederfällt, welches aus 1 Atom  $\gamma$ Phosphorsäure und 3 At-

men Silberoxyd besteht. Aber es ist ein oft vorkommendes Verhalten der Metallsalze, dass sie von einer gewissen geringern Portion Wasser aufgelöst werden können, aber durch eine grössere Portion zersetzt werden in freie Säure, welche in der Flüssigkeit bleibt, und in ein basisches Salz, welches ungelöst bleibt. Gerade dies findet hier statt. Löst man dieses gelbe Silbersalz in cPhosphorsäure auf, bis dieselbe nichts mehr davon aufnimmt, und verdunstet diese Lösung, so schießt daraus neutrales cphosphorsaures Silberoxyd in farblosen Krystallen an. Gießt man die saure Mutterlauge ab und auf die Krystalle Wasser, so zersetzen sie sich und das gelbe basische Salz bleibt ungelöst. Kalkerde hat zu der cPhosphorsäure eine weit grössere Verwandtschaft, wie das Silberoxyd. Es giebt ein Salz, - welches 2 Atome Kalkerde, und ein anderes im Mineralreiche vorkommendes, welches 3 Atome Kalkerde auf 1 Atom Säure enthält. Aber löst man eins von diesen in Salzsäure auf und fällt es aus der Lösung wieder durch Ammoniak, so erhält man in beiden Fällen einen und denselben Niederschlag, und dieser enthält mehr als 2 Atome, aber weniger als 3 Atome Kalkerde auf 1 Atom Phosphorsäure. Dieser Niederschlag ist das phosphorsaure Kalksalz, welches in den Knochen der Thiere enthalten ist, und dessen merkwürdige Zusammensetzung ich unter den Salzen genauer entwickeln werde. Mit einem Wort, es ist sehr schwierig, auf künstlichem Wege eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure und 3 Atomen Kalkerde hervorzubringen, woraus wohl unbedingt folgt, dass die Ansicht, nach welcher 1 Atom cPhosphorsäure durch 3 Atome Basis neutralisirt werde, keinen Grund hat.

Im Uebrigen zeigt diese Säure in der b und cModification das eigenthümliche Verhalten, dass die Auflösungen ihrer Salze entweder sauer oder alkalisch reagiren. Die, welche 1 Atom Alkali auf 1 Atom Säure enthalten, röthen Lackmuspapier und schmecken sauer, während die, welche 2 Atome Alkali enthalten, die blaue Farbe des Lackmuspapiers wieder herstellen und alkalisch schmecken. Vermischt man die Auflösungen derselben in dem Verhältnisse, dass sie die Farbe des Lackmuspapiers nicht verändern, und verdunstet sie dann, so schießt zuerst das Salz mit 2 Atomen Basis an, welches alkalisch

reagirt, und nachher das mit 1 Atom Basis, welches sauer reagirt.

Fassen wir nun das über die Säuren des Phosphors Angeführte zusammen, so will es scheinen, als hätten wir es nur mit zwei isomerischen Modificationen zu thun, von denen die *a* und *b*Phosphorsäure die eine und die *c*Phosphorsäure die andere ausmacht. Dass die letztere eine bestimmte eigenthümliche isomerische Modification ist, sehen wir zunächst daraus, dass die Arseniksäure, welche in allen Stücken die Phosphorsäure nachahmt, keine andere Modification als diese hat, wenigstens so weit bis jetzt die Erfahrung reicht, und dann daraus, dass ein Feuer-Phänomen entsteht, wenn gewisse zweifach *c*phosphorsaure Basen beim Glühen in *a*phosphorsaure übergehen. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass dieses Feuer-Phänomen oft den Uebergang der einen isomerischen Modification in eine andere charakterisirt. Aber daraus folgt doch nicht, dass die *a* und *b*Phosphorsäure zwei verschiedene isomerische Modificationen sind. Die *a*Phosphorsäure kann nämlich, sowohl im wasserhaltigen Zustande, als auch in Verbindung mit Basen, aus einer Verbindung von 1 Atom wasserfreier Phosphorsäure mit 1 Atom wasserhaltiger *b*Phosphorsäure oder mit 1 Atom eines *b*phosphorsauren Salzes bestehen,  $= \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{H}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$  oder  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Na}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$ . So lange man hier nur auf die Phosphorsäure die Aufmerksamkeit richtet, mag diese Ansicht als eine arbiträre Hypothese erscheinen; aber dehnt man die Betrachtung auch auf das aus, was bei anderen Säuren stattfindet, so zeigt es sich, dass grofse Analogien dafür sprechen. Ich erinnere an die chemischen Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit den Salzen anderer Säuren, und ich werde bei der Tartrylsäure (Weinsäure) Verhältnisse anführen, die so vollkommen mit denen zwischen *a* und *b*Phosphorsäure übereinstimmen, dass sich selbst die klebrige Beschaffenheit der wasserhaltigen *a*phosphorsauren Salze auch bei den entsprechenden tartrylsauren wiederfindet. Aber bei diesen zeigt sich etwas, was von der Phosphorsäure noch nicht angegeben worden ist, nämlich dass sich die wasserfreie Tartrylsäure in mehr als in einem Verhältnisse mit der wasserhaltigen, so wie auch mit neutralen tartrylsauren Salzen verbinden kann, wodurch die Erklärung hier so deutlich in die Augen fällt. Ich mufs jedoch hinzufügen, dass bei Betrachtung der Analysen,

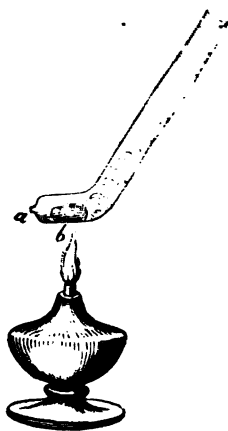
welche ich schon vor langer Zeit mit den klebrigen *a*phosphorsäuren Salzen angestellt habe, und deren Zusammensetzung bei der Lehre von den Salzen dargestellt werden soll, die Zusammensetzung derselben nicht anders erklärt werden kann, als dadurch, dass sich *b*phosphorsaure Salze mit wasserfreier Phosphorsäure in mehr als in dem einen Verhältnisse verbinden können, was hier das constituirte, was wir *a*Phosphorsäure genannt haben, und was 1 Atom von jedem Bestandtheil enthält, in welchem Fall die Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Tartrylsäure noch vollkommener wird.

*Phosphor-Aci-Chlorid mit Schwefel-Aci-Chlorid.* H. Rose hat gefunden, dass wenn man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in Phosphorsuperchlorür ( $\text{PCl}_3$ ) condensiren lässt, bis die sich condensirende Schwefelsäure nicht mehr darin aufgelöst bleibt, der flüssige Theil eine Verbindung der Schwefelsäure mit Phosphorsuperchlorür ist. Die relativen Proportionen der Bestandtheile darin sind noch nicht näher bestimmt. Unterwirft man sie der Destillation, so oxydirt sich der Phosphor auf Kosten der Schwefelsäure, wodurch schwefligsaures Gas entwickelt und Phosphorsäure gebildet wird, was so lange fortdauert, bis ein Superchlorid sowohl vom Schwefel als auch vom Phosphor entstanden ist. Dabei wird auch wasserfreie Schwefelsäure frei, die verflüchtigt werden kann, wenn man die Retorte 24 Stunden lang in einer Temperatur zwischen  $+ 50^\circ$  und  $+ 60^\circ$  erhält. Dann bleibt eine Verbindung der Aci-Chloride beider Radicale zurück. Bei  $+ 135^\circ$  geräth sie in's Sieden, aber auf die Weise, dass sich der Siedepunkt allmählig erhöht und bis auf  $+ 165^\circ$  steigt, wobei sie sich in eine flüchtigere und eine weniger flüchtige Verbindung theilt. Das Destillat enthält einen Theil von der letztern, gemengt mit viel von der erstern, während der Rückstand in der Retorte viel von der letztern mit weniger von der erstern enthält. Bei Behandlung mit Wasser entstehen aus beiden Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure). Die analytischen Versuche, welche Rose darüber anstellte, entsprechen einer Verbindung von Schwefel-Quinquaci-Chlorid mit Phosphor-Biaci-Chlorid, aber in variirenden Verhältnissen. Es ist noch nicht untersucht, ob nicht die letztere direct aus wasserfreier Phosphorsäure mit Phosphorsuperchlorid bereitet werden kann.

## 2. Phosphorige Säure.

Wenn man den Phosphor, bei einer nicht über  $+ 20^{\circ}$  steigenden Wärme, der freien Luft aussetzt, so leuchtet er mit einem blassen und schwachen Scheine und giebt einen weissen, knoblauchartig riechenden Rauch von sich, welcher Wasser aus der Luft anzieht, sich damit verdichtet und eine schwache flüssige Säure bildet, welche *phosphorige Säure* genannt wird.

Diese Säure wird in wasserfreiem Zustande erhalten, wenn Phosphor bei einem unvollkommenen Zutritt von Sauerstoff in der Luft verbrennt. Dies geschieht ganz einfach auf folgende Weise: Man nimmt eine Glasröhre von ungefähr  $\frac{1}{2}$  Zoll innerem Durchmesser und 10 Zoll Länge, Fig. 15, schmilzt das eine Ende derselben so zu, dass nur noch eine Oeffnung von der Gröfse einer starken Stecknadel bleibt *a*, und biegt hierauf in einem Abstände von 1 bis  $\frac{1}{2}$  Zoll Länge von diesem Ende die Röhre in einen stumpfen Winkel. Man wirft hierauf ein Stückchen Phosphor *b* hinein, so dass er nahe an die kleine Oeff-



nung zu liegen kommt, worauf man ihn erhitzt, bis er sich entzündet. Er brennt nun mit einer grünlichen, schwach leuchtenden Flamme, und die gebildete phosphorige Säure, als Rauch durch den schwachen Luftstrom weggeführt, condensirt sich, in dem aufwärtsstehenden Theile der Glasröhre, in Gestalt eines weissen, nicht im mindesten krystallinischen Mehles. Der Phosphor muss von Zeit zu Zeit wieder von unten her erwärmt werden, jedoch mit der Vorsicht, dass nichts davon unverändert sublimire, was leicht geschieht. Die phosphorige Säure ist in diesem Zustande flüchtig, und kann von einer Stelle der Röhre zur andern sublimirt werden. An die Luft gebracht, entzündet sie sich von selbst, durch die Hitze, welche in Folge der Condensation von Wasser entsteht, und verbrennt zu Phosphorsäure. In Wasser ist sie leicht auflöslich, und wenn sie Phosphorsäure enthielt, so bleibt diese als durchsichtige Flocken einige Zeit noch unauflöst.

*Wasserhaltige phosphorige Säure* wird erhalten durch Zersetzung des flüssigen Phosphorsuperchlorürs mit Wasser. Gießt man auf diese Verbindung ein wenig Wasser, so entwickelt sich, unter Erhitzung des Gemisches, Chlorwasserstoffsäuregas und es bildet sich wasserhaltige phosphorige Säure. Am besten verfährt man zur Darstellung dieser Säure, nach Droquet, auf die Weise, dass man in einem cylindrischen Gefäße Phosphor unter warmem Wasser schmelzen lässt und alsdann, vermittelst einer in denselben tief eintauchenden Röhre, Chlorgas hindurch leitet. Unter Lichtentwicklung und starker Erhitzung vereinigt sich dieses mit dem Phosphor und wird augenblicklich absorbiert. Wenn so viel Phosphor verschwunden ist, dass Chlorgas mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Berührung kommen könnte, muss die Operation unterbrochen werden, weil sich sonst Phosphorsäure bilden würde. Dieses Verfahren gründet sich darauf, das Phosphorsuperchlorür gebildet, und dieses sogleich vom Wasser aufgelöst und zersetzt wird. Wenn die Flüssigkeit wieder so weit erkaltet ist, dass der Phosphor wieder erstarrt ist, gießt man sie ab, und entfernt die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch Destillation in einer gläsernen Retorte, worauf die phosphorige Säure als eine dicke Flüssigkeit zurückbleibt, die nach weiterer langsamer Abdampfung parallelepipedische durchsichtige Krystalle giebt, die wasserhaltige phosphorige Säure mit Krystallwasser sind. Am besten ist es, zu diesem Endzweck das Abdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe zu bewirken, unter welchen man, zur Absorption des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure, Stücke von Kalihydrat gelegt hat. Bei Abdampfung in freier Luft oxydirt sich immer ein Theil der phosphorigen Säure zu  $\alpha$ Phosphorsäure. — Wird die krystallisirte Säure erhitzt, so schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, und fängt darauf an, sich so zu zerlegen, dass die phosphorige Säure in Phosphor und  $\alpha$ Phosphorsäure verwandelt wird; der Phosphor aber, im Augenblicke seiner Ausscheidung, einen Theil Wasser zerlegt, und theils mit dessen Sauerstoff  $\alpha$ Phosphorsäure, theils mit dem Wasserstoff Phosphorwasserstoffgas bildet, welches letztere in Blasen durch die Flüssigkeit emporsteigt und bei Berührung der Luft sich entzündet. Am Ende kann aber auch die ganze Masse Feuer fangen und brennen. In freier Luft wird die Säure sehr langsam oxydirt und

in  $\epsilon$ Phosphorsäure verwandelt; diese Oxydation geht aber desto schneller von statten, je mehr die Säure verdünnt ist. Sie muss daher so stark concentrirt, als möglich, und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, sonst bleibt zuletzt nur  $\epsilon$ Phosphorsäure zurück.

Wird die phosphorige Säure mit Metalloxyden oder Metallsalzen vermischt, welche ihren Sauerstoff leicht fahren lassen, wie z. B. von Quecksilber, so verwandelt sie sich auf Kosten des Oxyds oder Salzes in Phosphorsäure, und die Metalle werden reducirt. Mit Hülfe der Wärme geschieht diese Veränderung oft augenblicklich. Versucht man, leicht oxydirbare Metalle, z. B. Eisen oder Zink, in phosphoriger Säure aufzulösen, so wird Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und die Lösung enthält ein phosphorsaures Metallsalz.

Die phosphorige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Phosphor . . .	56,67 . . .	2
Sauerstoff . . .	43,33 . . .	2,

Atomgewicht  $692,285 = 2 P + 3 O$  oder  $\bar{P}$ . Ihre Sättigungscapacität ist 28,889 oder die Basis, durch welche sie neutralisirt wird, enthält  $\frac{2}{3}$  vom Sauerstoff der Säure. Sie hat also, gleich den Phosphorsäuren, die Eigenschaft, in neutralen Salzen 2 Atome Basis aufzunehmen. Sie gehört zu den schwächeren Säuren.

Humphry Davy lehrte uns zuerst die wasserfreie phosphorige Säure, so wie die Bereitung der krystallisirten wasserhaltigen, kennen. Vor ihm bereitete man die phosphorige Säure auf die Weise, dass man Phosphorstangen in einen gläsernen Trichter stellte, mit der Vorsicht, dass sie nicht einander berührten, wodurch sie leicht in Entzündung gerathen; der Trichter wurde dann in die Oeffnung einer Flasche gesteckt, welche man in einen Keller oder an einen andern feuchten Ort stellte, und vor Staub durch Bedeckung schützte. Der Phosphor oxydirte sich nun langsam auf Kosten der Luft zu phosphoriger Säure, welche die Feuchtigkeit der Luft condensirte, womit sie eine saure Flüssigkeit bildet, welche in die Flasche hinunter tropft. Anfangs ist diese Flüssigkeit blofs phosphorige Säure; aber indem sie beständig in Berührung mit der Luft bleibt, verwandelt sich ein Theil davon in  $\epsilon$ Phosphorsäure, so dass man ein Gemenge von beiden Säuren erhält. Nach Ver-



suchen sowohl von Thénard als auch von Dulong, scheint die Oxydation bei einem gewissen Grade still zu stehen, ehe noch der Phosphor vollständig in Phosphorsäure verwandelt ist. Nach Thénard absorbiren auf diese Weise 100 Th. Phosphor 110,39 Th. Sauerstoff, nach Dulong 109 Th. Die so erhaltene saure Flüssigkeit hat man Unterphosphorsäure oder phosphatige Säure genannt. Sie ist aber keine eigenthümliche Säure, sondern eine Verbindung von Phosphorsäure mit phosphoriger Säure, die nicht einmal, wie die entsprechende Verbindung der beiden Säuren des Stickstoffs, in einem solchen Verhältniss besteht, dass man sie als aus 2 Atomen Phosphor und 4 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt betrachten könnte; denn in diesem Falle müsste der Phosphor höchstens 102 Th. Sauerstoff aufgenommen haben. Thénard's Resultat stimmt genau mit einem solchen Verhältniss überein, dass die Phosphorsäure darin 2mal so viel Phosphor enthält, als die phosphorige Säure, was dem Gewicht nach  $\frac{3}{4}$  von ersterer und  $\frac{1}{4}$  von letzterer beträgt. — Salzbasen, mit dieser Flüssigkeit gesättigt, geben ein Gemenge von phosphorsaurem und phosphorigsaurem Salz.

Die wasserfreie phosphorige Säure wird technisch auf eine eigenthümliche Weise bereitet, und gemengt mit Phosphorpulver und in kleine Flaschen eingeschlossen, welche wohl verstopft erhalten werden, bietet sie eine bequeme, gefahrlose und wenig kostbare Methode dar, Schwefelholzer anzuzünden, indem man dieselben hineintaucht, wodurch sich ein wenig davon an den Schwefel befestigt, was sich beim Herausziehen des Holzes an der Luft entzündet. Diese phosphorige Säure wird auf die Weise gebildet, dass man Phosphor in der offenen Flasche lange Zeit geschmolzen erhält, wobei der hinzukommende Sauerstoff nicht hinreicht, Phosphorsäure zu bilden, und indem man von Zeit zu Zeit die gebildete phosphorige Säure in den geschmolzenen Phosphor einrührt, ohne den Rührstab herauszuziehen, bis die Masse zu erstarren anfängt. Dann lässt man die Flasche erkalten, zieht den Rührstab heraus, und verschließt sie mit einem eingeschliffenen und mit Talg bestrichenen Stöpsel, so dass die Masse gegen den Zutritt der Feuchtigkeit der Luft wohl geschützt wird, weil ihr diese das Vermögen benimmt, selbstentzündlich zu sein, indem dann die phosphorige Säure wasserhaltig wird.

## 3. Unterphosphorige Säure.

Dulong hat entdeckt, dass der Phosphor noch eine dritte Säure bilden kann, die noch weniger Sauerstoff als die phosphorige Säure enthält, und die, von ihm *Acide hypophosphoreux*, im Deutschen *unterphosphorige Säure*, genannt worden ist. Vor dieser Entdeckung kannte man nicht mehr als zwei Säuren von einem Radical, welche dem Namen nach leicht von einander unterschieden wurden, wie z. B. Phosphorsäure und phosphorige Säure. Die Nomenclatur hatte keine dritte Säurestufe vorausgesetzt, und statt den Namen der neuen Säure, dem Grundsatz der Nomenclatur gemäß, mit einer andern Endigung des Radical-Wortes zu bilden, bildete Dulong den Namen mit dem griechischen Pronomen *hypo* (*sub*), und diese Nomenclatur ist nachher von Gay-Lussac in der Wissenschaft befestigt worden, durch Anwendung derselben auf die beiden später entdeckten Säuren des Schwefels.

Man erhält die unterphosphorige Säure, wenn man Phosphorbarium mit Wasser in einer Retorte kocht, wobei ein Theil des Phosphors auf Kosten des Wassers oxydirt und in diese Säure verwandelt wird, während ein anderer Theil desselben mit dem Wasserstoff des Wassers Phosphorwasserstoffgas bildet. Die Säure verbindet sich mit der Baryterde zu einem in Wasser sehr leicht löslichen Salze, aus welchem, nach Abscheidung des ungelösten Rückstandes auf dem Filtrum, die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure leicht niedergeschlagen werden kann. Die Säure bleibt dabei in der Lösung zurück, und kann durch vorsichtige Abdunstung bis zur Stärke eines dünnen Syrups concentrirt, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Versucht man, durch stärkere Hitze das Wasser auszutreiben, so wird die Säure zersetzt, stößt Phosphorwasserstoffgas aus, scheidet hergestellten Phosphor ab und verwandelt sich in Phosphorsäure. Die Lösung dieser Säure hat einen beißenden und scharf sauren Geschmack. Sie verbindet sich mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden zu eigenen Salzen, welche sich im Allgemeinen durch ihre Leichtlöslichkeit auszeichnen, so dass selbst diejenigen Körper, welche mit den beiden Phosphorsäuren schwerlösliche Salze geben, mit dieser leichtlösliche bilden.

Die genaue Zusammensetzung dieser Säure ist von H. Rose ausgemittelt worden. Diese Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Phosphor . . . .	79,69 . . . .	2
Sauerstoff . . . .	20,31 . . . .	1.

Atomgewicht 492,285 = P. Ihre Sättigungscapacität ist gleich ihrem Sauerstoffgehalt.

#### 4. Phosphoroxyd.

Der Phosphor hat noch eine niedrigere Oxydationsstufe als die unterphosphorige Säure, die wir Phosphoroxyd nennen, die indessen bestimmte Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt. Es ist dies der rothe Körper, welcher sich neben Phosphorsäure bildet, wenn Phosphor in der Luft verbrennt, und der ungelöst zurückbleibt, wenn man die Säure in Wasser auflöst. Diese Bereitungsmethode des Phosphoroxys liefert jedoch nur sehr wenig. In größerer Menge erhält man es, wenn man Phosphor unter warmem Wasser schmilzt, und Sauerstoffgas aus einer feuchten Ochsenblase durch ein in eine feine Spitze ausgezogenes Rohr darauf bläst. Dadurch entzündet sich der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffgases, und es entsteht dabei das ungewöhnliche Phänomen, dass ein Körper mit lebhaftem Feuer unter Wasser brennt. Dabei bildet sich viel Phosphoroxyd, welches in Gestalt eines rothen Pulvers darin aufgeschlämmt wird, während sich die Säure in dem Wasser auflöst. Das Wasser erhitzt sich dabei sehr stark und muss deshalb zuweilen mit etwas kaltem vermischt werden, damit es nicht zum Sieden kommt. Man fährt damit so lange fort, als noch Phosphor zu verbrennen übrig ist.

Nach dem Erkalten wird die trübe Flüssigkeit filtrirt. Das Durchgegangene enthält viel Phosphorsäure aufgelöst, und auf dem Filtrum bleibt das Phosphoroxyd zurück, verunreinigt durch unverbrannten Phosphor. Zur Wegnahme dieses Phosphors sind mehrere Methoden angegeben worden. Die einfachste besteht darin, dass man ihn sich oxydiren lässt, wozu man das feuchte Oxyd auf eine Tasse unter eine Glasglocke legt, unter welcher ein sparsamer Luftwechsel stattfinden kann, und worin man die Luft durch einen untergelegten feuchten Schwamm feucht erhält. Sobald die Masse nicht mehr leuchtet, wenn man sie im Dunkeln umrührt, wäscht man sie mit siedendem Wasser aus und trocknet sie. — Man kann auch den Phosphor im Oelbade davon abdestilliren, in einer Tempera-

tur, durch welche das Oxyd nicht zersetzt wird, aber in welcher der Phosphor sich verflüchtigt, und dann die neugebildete Phosphorsäure daraus auswaschen. Böttger übergießt das Oxyd nach dem Auspressen mit einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und wasserfreiem Alkohol zu gleichen Theilen und schüttelt es einige Minuten lang damit durch. Der Phosphor löst sich dann in dem Schwefelkohlenstoff auf, worauf man die Flüssigkeit abgießt, ein neues Gemenge zusetzt und damit wieder durchschüttelt. Nach dem Abgießen wird dann das Oxyd gewaschen, zuerst mit Alkohol und nachher mit Wasser, und getrocknet. Diese Operation hat zum Zweck, die höhere Oxydation des Oxyds zu vermeiden, welche bei den vorhergehenden Methoden stattfinden kann. Aber das Reinigungsmittel ist theurer, als dem Verlust an Präparat entspricht. Bengiesser reinigt das Phosphoroxyd durch Kochen mit einer Auflösung von jodsaurem Natron, zu welcher eine zur Sättigung des Natrons passende Menge Schwefelsäure gesetzt worden ist. Dadurch bildet sich auch Phosphoroxyd auf Kosten des eingemengten Phosphors. Das Oxyd wird dann gewaschen, zuerst mit alkalihaltigem und dann mit reinem siedenden Wasser, und getrocknet.

Das so erhaltene Phosphoroxyd ist in Masse braunroth, in Körnern schön roth, und zu Pulver gerieben gelb. Es ist geruch- und geschmacklos. Beim Erhitzen im luftleeren Raume oder in Stickgas oder Wasserstoffgas verträgt es vollkommen + 300° ohne andere Veränderung, als dass es eine dunklere Farbe annimmt; aber zwischen + 350° und 400° zersetzt es sich in Phosphor und in Phosphorsäure. Der erstere destillirt davon ab, und die letztere bleibt zurück. Beim Erhitzen in der Luft entzündet es sich, aber erst in so hoher Temperatur, dass es unsicher bleibt, ob nicht die Entzündung gerade bei dem Punkt stattfindet, wo es in Phosphor und in Phosphorsäure zersetzt wird. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur verändert es sich nicht, weder durch Sauerstoffgas noch durch Luft, wenn beide trocken sind. In feuchter Luft oxydirt es sich langsam mit einem schwachen Geruch nach Phosphorwasserstoffgas, aber ohne im Dunkeln zu leuchten. Leuchtet es dabei, so war es nicht frei von eingemengtem Phosphor. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Chlor wird es in Phosphorsäure und in Phos-

phorsuperchlorid zersetzt. Durch Schwefelsäure wird es in der Hitze oxydirt, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure oxydirt es zu Phosphorsäure. Salzsäure wirkt nicht darauf, weder wenn man es in ihrem Gas erhitzt, noch wenn man es mit der flüssigen Säure kocht. Beim Digeriren mit Auflösungen von Eisenoxydsalzen wird es zu Phosphorsäure oxydirt und das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt. Mit chlorsaurem Kali detonirt es so leicht, dass ein Gemenge davon höchst gefährlich zu behandeln ist.

Es besteht nach Leverrier's Versuchen aus:

	Procente.	Atome.
Phosphor . . .	88,693 . . .	4
Sauerstoff . . .	11,307 . . .	1.

Atomgewicht = 884,57 =  $P^2O$ . Der Phosphor ist also darin mit nur halb so viel Sauerstoff verbunden, als in der unterphosphorigen Säure.

Das Phosphoroxyd hat eine andere isomerische Modification, welche nicht, so wie die vorige, ein indifferenter Körper ist, der keine Verbindungen mit anderen Oxyden eingeht, sondern welche sich sowohl mit Wasser als auch mit Salzbasen verbinden lässt, und dabei die Rolle eines elektronegativen Körpers spielt.

Leverrier, welcher sie entdeckte, giebt zu ihrer Bereitung folgende Vorschrift: Man gießt Phosphorsuperchlorür.  $PGl^3$ , in einen ungefähr 1 Liter fassenden Glaskolben, der mit einem 4 Zoll langen und 1 Zoll weiten Hals versehen ist (L. giebt an, dass die richtige Form des Gefäßes einen wesentlichen Einfluss auf das Resultat der Operation habe), und wirft wohl abgetrocknete Stücke von Phosphor hinein, bis die in dem Kolben befindliche Schicht von Phosphorsuperchlorür mit dem ungelösten Phosphor eine Höhe von  $\frac{4}{5}$  Zoll hat. Oben darauf gießt man dann noch ein wenig Superchlorür, aber so, dass es sich nicht mit dem Unterliegenden mischt. Dann lässt man den Kolben offen, in völliger Ruhe und dem Tageslichte zugänglich, zwei Tage lang stehen. Im Dunkeln geschieht die Oxydation des Phosphors nicht. Der Phosphor in dem Superchlorür, welches obenauf schwimmt, oxydirt sich dann auf Kosten der Luft und es entsteht Superchlorid, welches durch den Ueberschuss an Phosphor der darunter liegenden Lösung

wieder zu Superchlorür reducirt wird. Auf der Oberfläche des Liquidums bildet sich eine weiße Haut, welche aus Phosphorsäure und phosphoriger Säure besteht, aber auf der Innenseite des Kolbens in der Flüssigkeit setzt sich ein gelber Ueberzug ab, der auch den ungelösten Theil des Phosphors bedeckt. Der flüssige Theil wird dann vorsichtig abgegossen in ein anderes, ähnlich beschaffenes Gefäß, worin der Versuch auf ähnliche Weise fortgesetzt wird. Man nimmt die Phosphorstücke einzeln heraus und wirft sie in kaltes Wasser, löst die gelbe Kruste ebenfalls von dem Glase ab und wirft sie in dasselbe Wasser. Dieser gelbe Körper ist phosphorsaures Phosphoroxyd, und löst sich in dem Wasser mit der gebildeten Phosphorsäure zu einem gelben Liquidum auf, welches dann von dem Phosphor abgegossen wird. Die Lösung wird vorsichtig bis zu ungefähr  $+ 80^{\circ}$  erhitzt, wodurch das Phosphoroxyd abgeschieden wird in Gestalt eines gelben, leicht niedersinkenden Pulvers, welches im Ansehen dem Phosphorhydrür (S. 209) höchst ähnlich ist. Dieses Pulver wird dann mit warmem Wasser auf einem Filtrum abgewaschen.

Es ist Phosphoroxydhydrat, welches so lange, als es mit Wasser übergossen ist, sein Wasser behält und einige Augenblicke langes Kochen vertragen kann, ohne dass es dasselbe abgibt. Aber es kann nicht getrocknet werden, selbst nicht im luftleeren Raume über Schwefelsäure, ohne das Wasser zu verlieren und wasserfreies Phosphoroxyd zurückzulassen, wobei es dann rothe Körner bildet, die ein etwas krystallinisches Ansehen haben. Wird das Vacuum so vollständig, dass die Masse gefriert, so verliert es dennoch Wasser, aber das Oxyd bleibt dann in Gestalt eines feinen gelben Pulvers zurück. Das Hydrat kann mit wasserfreiem Alkohol, und der Alkohol wieder mit Aether ausgewaschen werden, ohne dass es sein Wasser verliert, so lange es mit Aether durchdrungen ist. Leverrier konnte einmal auf diese Weise sowohl Aether als auch Wasser abscheiden, dieses quantitativ, und also die Zusammensetzung des Hydrats bestimmen, wobei er fand:

	Procente.	Atome.
Phosphoroxyd . . . . .	79,74 . . . . .	1
Wasser . . . . .	20,26 . . . . .	2,

=  $\text{H}^2\text{P}^2\text{O}$ . Feuchtes Lackmuspapier wird durch das Hydrat,

wenn man es darauf legt, schwach geröthet. Es ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, welches sich nicht dadurch färbt oder Geschmack bekommt; aber die Gegenwart des Hydrats wird darin leicht entdeckt, wenn man ein aufgelöstes Kupfersalz eintropft, indem dann die Flüssigkeit in Folge eines geringen dunklen Niederschlags trübe wird. Es kann unter Wasser im Dunkeln aufbewahrt werden; wird es aber darin vom Sonnenlichte getroffen, so oxydirt sich der Phosphor, und es wird Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Sowohl das Hydrat als auch das durch Trocknen gebildete Oxyd (nicht die vorhin erwähnte, durch Verbrennung gebildete Modification desselben) können mit Alkali verbunden und aus dieser Verbindung auf andere Basen übertragen werden, wenn sie nicht den Sauerstoff so lose gebunden enthalten, dass sie durch das Phosphoroxyd reducirt werden. Wird das Oxyd oder das Hydrat desselben mit einer schwachen Lösung von kaustischem Alkali, selbst Ammoniak, übergossen, so vereinigt es sich damit zu einem schwarzen, in Wasser unlöslichen, pulverförmigen Körper. Durch diese Eigenschaft ist es leicht von dem Phosphorhydrür zu unterscheiden, welches sich nicht mit Alkali verbindet. Das Phosphoroxyd-Alkali ist nicht vollkommen unlöslich in Wasser. Die Lösung in Wasser wird durch ein eingetropftes Kupfersalz in Folge der Bildung von Phosphorkupfer sehr stark geschwärzt. Lässt man das Phosphoroxydkali in Wasser liegen, so fängt es bald an, Wasserstoffgas zu entwickeln und sich zu vermindern, während sich phosphorsaures Kali in der Flüssigkeit auflöst, und Phosphoroxydhydrat zuletzt ungelöst zurückbleibt. Wenn 1 Atom Phosphoroxyd, gleich den Säuren des Phosphors, 2 Atome Kali sättigt, so muss dabei die Hälfte des Phosphors in dem Oxyd Phosphorsäure bilden, und die andere Hälfte in Gestalt von Phosphoroxyd zurückbleiben. War die Flüssigkeit, worin man das Phosphoroxydkali verwahrt, alkalisch, so wird auch das Phosphoroxyd zu Säure oxydirt, und dann bleibt nichts ungelöst zurück.

Setzt man Phosphoroxydhydrat zu einer sehr schwachen Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so löst sich das gebildete Phosphoroxydkali in dem Alkohol mit rother Farbe auf, aber diese Verbindung ist basisch, und kommt so viel von dem Oxyd hinzu, dass das Kalisalz völlig gesättigt wird, so fällt es

größtentheils mit schwarzer Farbe nieder. Aus dieser Verbindung scheiden verdünnte Säuren, indem sie das Alkali aufnehmen, das Phosphoroxydhydrat mit den gewöhnlichen Eigenschaften wieder ab, man mag die Säure auf die ungelöste Verbindung gießen, oder die Lösung in Alkohol in die verdünnte Säure tropfen. Das Phosphoroxydkali kann nicht trocken erhalten werden, weil es sich auf Kosten des Wassers rascher oxydirt, als es austrocknen kann.

Das wasserfreie Phosphoroxyd absorbirt 4,8 bis 4,9 Procent von seinem Gewicht Ammoniakgas, wovon ein Theil sich in der Luft wieder verflüchtigt, aber, was dann zurückbleibt, kann nur mit einer verdünnten Säure daraus ausgezogen werden. Die Oxyde von Kupfer, Quecksilber, Silber und anderen leicht reducirbaren Metallen bringen mit dem Phosphoroxyd ein Gemenge von phosphorsaurem Oxyd und Phosphormetall hervor.

Wird das Phosphoroxyd bis zu ungefähr  $+ 300^{\circ}$  erhitzt, so geht es in die vorhin erwähnte Modification über, und es hat dann die Eigenschaft verloren, sich mit Alkalien zu verbinden. Man hat daher einigen Grund zu der Vermuthung, dass dieses indifferente Oxyd den Phosphor in derselben allotropischen Modification enthalte, wie die *b*Phosphorsäure, das zuletzt beschriebene Oxyd aber in derselben Modification, wie die *c*Phosphorsäure.

*Phosphorsaures Phosphoroxyd* ist die gelbe Kruste, welche sich bei der vorhin beschriebenen Operation zur Bereitung des Phosphoroxyd's absetzt. Will man es erhalten, so darf sie nicht mit Wasser behandelt werden, sondern man muss sie mit wasserfreiem Aether abwaschen, um daraus den größten Theil von freier Phosphorsäure auszuziehen; darauf muss sie in der geringsten erforderlichen Quantität wasserfreien Alkohols aufgelöst werden, von dem sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, mit Zurücklassung von Phosphor. Aus der Alkohollösung wird sie dann durch Vermischung mit wasserfreiem Aether niedergeschlagen, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht, den man abfiltrirt, mit Aether abwäscht, und dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. Er bildet nun eine amorphe Masse, die sich leicht zu Pulver reiben lässt. Geschieht die Bildung desselben nur im zerstreuten Lichte, so ist es gelb, geschah sie aber im



directen Sonnenlichte, so ist es roth. Es ist mit gelber Farbe sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich. Die Lösung in Wasser zersetzt sich in der Kälte allmählig, in der Wärme sogleich, in Phosphorsäure, die in der Lösung zurückbleibt, und in Oxydhydrat, welches daraus niederfällt. In der Luft erleidet es durch Absorption von Feuchtigkeit dieselbe Veränderung, und verwandelt sich dabei in einen Brei von Oxydhydrat und zerflossener Phosphorsäure. Wird seine frisch bereitete Lösung in Wasser mit Alkali gesättigt, so färbt sie sich braun, ohne dass Phosphoroxydkali daraus niederfällt; erhitzt man aber dann die Flüssigkeit, so schlägt sich das letztere mit schwarzer Farbe daraus nieder.

Leverrier fand es zusammengesetzt aus:

	Procente.	Atome.
Phosphorsäure . .	49,936 . . .	1
Phosphoroxyd . .	50,064 . . .	1.

Atomgewicht = 1786,85 =  $P_2O + \ddot{P}$ , oder in der einfachsten Form  $\ddot{P}$ . Dabei ist jedoch zu bemerken, dass Leverrier stets ein wenig mehr Oxyd bekam, beinahe dem Verhältniss entsprechend, dass die Säure viermal so viel Sauerstoff als das Oxyd enthalten würde. Die geringere Wahrscheinlichkeit einer solchen Zusammensetzung und die große Neigung des Phosphoroxyd, sich mit Aethyloxid (Aether) zu vereinigen, lassen jedoch sehr vermuthen, dass sich diese letztere Verbindung durch Einwirkung des Alkohols oder Aethers gebildet habe, und dass von ihrer Einmischung der Ueberschuss herrührt.

Die letztere Modification des Phosphoroxyd und dessen Verbindung mit Phosphorsäure sind erst seit 1837 bekannt, wo sie von Léverrier entdeckt und beschrieben wurden.

#### IV. Säuren des Chlors.

Ueber die Oxydationsstufen des Chlors sind die Meinungen sehr getheilt gewesen, zum Theil sind sie es noch. Das Chlor verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff. Kommt es aber mit Oxyden in Berührung, so theilt es den Sauerstoff mit dem Radical derselben auf die Weise, dass sich ein Theil von dem Radical des Oxyds mit Chlor vereinigt, unter Abscheidung des Sauerstoffs, der mit einem andern Theil Chlor

zu einer Säure zusammentritt, die durch einen unzersetzten Theil des Oxyds neutralisirt wird. Dabei hängt es sowohl von dem Grade der elektropositiven Eigenschaften des Oxyds, als auch von verschiedenen anderen, dabei einwirkenden Umständen ab, welche von den Säuren des Chlors gebildet wird.

Lange Zeit nahm man an, dass sich das Chlor mit Salzbasen vereinigen könne, ohne dass eine Umsetzung von Sauerstoff stattfinde, und dass die Salze, welche allgemein zum Bleichen der Baumwolle und der Leinwand angewendet werden, Verbindungen der Kalkerde oder des Natrons mit Chlor seien, woher ihre Trivialnamen Chlorkalk und Chlornatron stammen. Einige von mir angestellte Versuche, welche die Unrichtigkeit dieser Annahme darlegen sollten, wurden von mehreren Seiten bestritten. Gegenwärtig ist man jedoch ziemlich allgemein darüber einig, dass das Chlor mehrere Oxydationsstufen hat, in welchen 1 Aequivalent Chlor mit 1, 3, 4, 5 und 7 Atomen Sauerstoff verbunden ist. In dieser Reihe fehlt die Verbindung mit 2 Atomen Sauerstoff; aber ich habe im Folgenden Gelegenheit zu zeigen, dass auch sie wahrscheinlich hervorgebracht werden kann, wiewohl man sie verkannt hat.

Die höchste von diesen Oxydationsstufen, welche aus 1 Aequivalent Chlor und 7 Atomen Sauerstoff besteht, hat den Namen *Ueberchlorsäure* erhalten; die zweite, in welcher 1 Aeq. Chlor 5 Atome Sauerstoff aufnimmt, wird *Chlorsäure* genannt; die dritte, welche auf 1 Aeq. Chlor 4 Atome Sauerstoff enthält, ist dem salpetersauren Stickoxyd proportional, und dürfte eine damit analoge Zusammensetzung haben, wird aber unrichtigerweise *Chloroxyd* genannt. Die vierte, welche 1 Aeq. Chlor und 3 Atome Sauerstoff enthält, wird *chlorige Säure* genannt, und die fünfte, welche aus 1 Aeq. Chlor und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt ist, nennt man *unterchlorige Säure*.

Alle diese Verbindungen können unter verschiedenen Umständen hervorgebracht werden, wenn sich Chlor mit basischen Oxyden, besonders mit Alkalien und alkalischen Erden vereinigt. Die Bildung einer solchen Verbindung ist also die Grundoperation, welche studirt werden muss, ehe man sich zu dem besondern Studium der einzelnen Säuren des Chlors wendet.

In eine Auflösung von kaustischem oder gewöhnlichem kohlensauren Kali leitet man Chlorgas, das auf die früher be-

schriebene Art bereitet ist. Das Gas wird viel schneller und in größerer Menge von der Kaliauflösung, als von Wasser allein, eingesogen. Nach einiger Zeit fängt ein Salz an, sich abzusetzen. Man muss deshalb die Röhre, wodurch das Gas eingeleitet wird, am Ende erweitert haben, so dass dieselbe nicht durch das Salz verstopft wird. Dieses Salz ist Chlorkalium (ehemals sogenanntes salzsaures Kali), es besteht aus einer Verbindung des Metalls Kalium mit Chlor. Das Kali besteht aus demselben Metalle und Sauerstoff. Kommt Chlor in Berührung mit dem Kali, so verbindet sich das Metall Kalium mit Chlor, und der Sauerstoff geht vom Kalium auf einen Antheil Chlor über, welcher dadurch in Säure verwandelt wird, die sich mit einem Theile unzersetzten Kali's zu einem Salze verbindet. Das Vereinigungsstreben, durch welches Chlor oxydirt wird, ist hier zusammengesetzt aus dem des Chlors zum Sauerstoff und zum Kalium, und aus dem der Chlorsäure zum Kali. Im Anfang der Operation bildet sich chlorigsäures Kali und Chlorkalium, und dies dauert so lange, bis der Kaligehalt in der Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist. Man erkennt diesen Punkt daran, dass ein in die Flüssigkeit getauchtes, rothes Lackmuspapier entweder schwach oder gar nicht blau gefärbt, und kurz darauf ganz gebleicht wird. Man scheidet nun das Salz, welches sich abgesetzt hat und fast nur Chlorkalium ist, ab, und lässt dann aufs neue Chlorgas durch die Flüssigkeit streichen. Nun fängt ein anderes Salz sich abzuscheiden an, welches dadurch entsteht, dass sich der aus dem Kali sich abscheidende Sauerstoff mit dem basischen chlorigsauren Kali zu einem in Wasser weniger leicht löslichen Salz vereinigt, und dieses Salz ist chlorsaures Kali, gemengt mit einem geringen Antheil Chlorkalium, in welche beide endlich der ganze Gehalt von Kali verwandelt ist, wenn man kaustisches Kali anwendet, oder die Hälfte vom Kali, wenn man kohlen-saures Kali angewendet hat, wobei die zweite Hälfte in zweifach kohlen-saures verwandelt wird, d. i. in ein kohlen-saures Salz mit doppeltem Gehalte an Kohlensäure. Das Kali, welches sich mit Chlor verbunden hat, ist zu  $\frac{5}{6}$  in Chlorkalium und zu  $\frac{1}{6}$  in chlorsaures Kali verwandelt.

Auf gleiche Weise, wie das Kali zur Umwandlung des Chlors in Säure beiträgt, bewirken dasselbe auch andere Ba-

sen, und man bedient sich zu diesem Zwecke bald der Baryterde, bald der Kalkerde.

### 1. Ueberchlorsäure.

Diese Säure, die man auch oxydirte Chlorsäure, Oxychlorsäure, genannt hat, ist 1814 vom Grafen Stadion in Wien entdeckt worden. Die Methode, deren er sich zu ihrer Darstellung bediente, war umständlich und gefährlich, und braucht nun nicht mehr angewendet zu werden. Indessen, da sie für die Natur dieser Säure sehr belehrend ist, werde ich hier mit Beschreibung dieser Methode den Anfang machen. Nach Stadion wird chlorsaures Kali bei einer gelinden Hitze geschmolzen und dann erkalten gelassen. Der Salzklumpen wird, wo möglich, ganz oder in so große Stücke zerbrochen, als eingebracht werden können, in eine Retorte gelegt, und hierauf mit seinem  $3\frac{1}{2}$ - bis 4fachen Gewichte wasserhaltiger Schwefelsäure von 1,85 übergossen. Die Säure und das Salz wirken mit großer Heftigkeit auf einander; deshalb wird das Salz zuvor geschmolzen, um, so viel wie möglich, die Berührungsfläche zu vermindern. Vermischt man sie ohne diese Vorsichtsmaßregel, so entsteht nach wenigen Augenblicken eine Explosion, welche das Gefäß zertrümmert. Während dieser Einwirkung der Säure und des Salzes wird ein gelbes Gas entwickelt, welches s. g. Chloroxyd ist (wovon weiter unten), und sobald alle Einwirkung aufgehört zu haben scheint, wird die Retorte im Wasserbade erwärmt, dessen Wärme nicht über  $+60^{\circ}$  gehen, und in welches die Retorte nicht tiefer eingetaucht sein darf, als hinreicht, um bloß das Salzgemeinde zu erwärmen, weil sonst das entwickelte Gas durch diese geringe Erwärmung leicht explodirt. Man lässt nun die Masse so lange in diesem Wasserbade, bis sie alle Farbe verloren hat. Das chlorsaure Kali wird in diesem Falle auf die Weise durch die Schwefelsäure zersetzt, dass diese die Hälfte des Kali's aufnimmt, während die Chlorsäure, welche dabei abgeschieden wird, einen Theil ihres Sauerstoffs an diejenige abtritt, welche zurückbleibt und sich in Chloroxyd verwandelt, welches in Gasform entweicht. Die in der Retorte zurückbleibende Masse besteht nun aus zwei Salzen, nämlich aus zweifach schwefelsaurem und aus überchlorsaurem Kali. Sie wird zu Pulver gerieben, in der möglich geringsten Menge

kochenden Wassers aufgelöst, und durch Erkalten krystallisiren gelassen. Das überchlorsaure Salz ist das im Wasser schwerauflöslichste und krystallisirt zuerst, und das zweifach schwefelsaure Kali bleibt in der Mutterlauge. Das angeschossene Salz muss noch einmal aufgelöst und krystallisirt werden, um es rein zu erhalten. Man erhält gewöhnlich nur  $\frac{1}{4}$  vom Gewichte des chlorsauren Kali's, obgleich man wenigstens die Hälfte davon erhalten müsste, aber das übrige bleibt in der Mutterlauge. Dieses Salz wird nun mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, vermischt, und bei einer Temperatur von ungefähr  $+ 138^{\circ}$  destillirt, wobei zuerst Wasser und hierauf eine saure Flüssigkeit langsam überdestillirt. Diese ist nun Ueberchlorsäure, verunreinigt mit Schwefelsäure, von welcher letztern sie durch einen richtigen Zusatz von Barytwasser und nachherige Destillation befreit werden kann. Enthält sie Chlorwasserstoffsäure, so kann diese vor der Destillation mit Silberoxyd weggenommen werden.

Eine bessere und ganz gefahrlose Bereitungsmethode dieser Säure ist die, welche später von Serullas angegeben worden ist. Derselbe fand nämlich, dass, wenn chlorsaures Kali so lange geschmolzen wird, bis es teigig zu werden anfängt und nun zur fernern Entwicklung von Sauerstoffgas einer erhöhten Temperatur bedarf, das zurückbleibende Salz alsdann aus einem Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali besteht, worin letzteres ungefähr 0,44 vom Gewichte des angewandten chlorsauren Kali's beträgt. Ob noch chlorsaures Kali unzersetzt geblieben sei, prüft man auf die Weise, dass man eine kleine Menge der geschmolzenen Masse herausnimmt, zu Pulver reibt und mit Chlorwasserstoffsäure übergießt, wobei sich diese gelb färbt, so lange noch chlorsaures Kali unzersetzt übrig ist. Als Probe der hinlänglichen Schmelzung des Salzes giebt Liebig an, dass sich auf jede Unze chlorsaures Kali 4 Bouteillen (4 Litres) voll Sauerstoffgas entwickelt haben müssen, worauf, nach ihm, die Masse 0,45 vom Gewicht des angewandten chlorsauren Kali's überchlorsaures Salz enthält. Die Ursache dieses auf den ersten Blick sonderbar erscheinenden Phänomens besteht darin, dass sich das geschmolzene Salz in einer gewissen Temperatur in zwei

Salze theilt. Die Hälfte der Chlorsäure oxydirt sich auf Kosten der andern Hälfte höher, wodurch überchlorsaures Kali und chlorigsaures Kali entstehen. Nachdem diese Theilung geschehen ist, zersetzt sich das chlorigsaure Kali in Sauerstoffgas und in Chlorkalium, bei einer Temperatur, in welcher das überchlorsaure Kali keine Veränderung erleidet. Es ist jedoch kaum möglich, die Temperatur genau so zu erhalten, dass sich nicht auch eine Portion überchlorsaures Kali zersetzt in Sauerstoffgas und in Chlorkalium, daher giebt der Versuch nicht ganz die Quantität von überchlorsauerm Kali, welche die Theorie voraussetzt. Erhält man bei der Sauerstoffentwicklung die Temperatur so niedrig wie möglich, so bemerkt man in einer gewissen Periode, dass das flüssig gewesene Salz erstarrt. Dies rührt davon her, dass das chlorigsaure Kali, welches ungefähr so leicht schmelzbar ist, wie das chlor-saure, zersetzt ist und dass das daraus gebildete Chlorkalium, so wie auch das überchlorsaure Kali, die nun übrig sind, in dieser Temperatur nicht schmelzen. Wenn bei dieser Temperatur kein Sauerstoffgas mehr weggeht, so ist die Zersetzung beendet. Man muss sich dann hüten, durch eine erhöhte Temperatur eine neue Entwicklung hervorzubringen, weil sonst auch das überchlorsaure Kali in Chlorkalium und in Sauerstoffgas zersetzt wird. Die Salzmasse wird nun gepulvert und in der geringsten nothwendigen Menge kochenden Wassers aufgelöst. Beim Erkalten schieft das überchlorsaure Kali in kleinen, glänzenden Krystallen an, die, zur völligen Befreiung von Chlorkalium, nochmals aufgelöst und umkrystallisirt werden müssen. Sie werden alsdann zu Pulver gerieben und mit überflüssig zugesetzter Kieselfluorwasserstoffsäure gekocht. Diese, weiter unten beschriebene Säure bildet mit dem Kali ein fast unlösliches Salz. Nach dem Erkalten wird davon die klare Flüssigkeit abgössen und im Wasserbade abgedampft. Zur Verjagung aller überschüssigen Fluorkieselwasserstoffsäure wird etwas fein zertheilte Kieselerde zugesetzt, mit welcher sie sich bei einer gewissen Concentration vereinigt und als Fluorkieselgas weggeht. Nachdem die Flüssigkeit eine gewisse grössere Concentration erlangt hat, wird sie in einer Retorte im Sandbade destillirt; was zuerst übergeht, ist eine sehr verdünnte Säure; der Kochpunkt aber erhöht sich allmählig und steigt zuletzt bis zu  $+ 200^{\circ}$ , worauf man eine andere

Vorlage anlegt, indem nun eine concentrirtere Säure von 1,65 spec. Gewicht übergeht. — Dieselbe ist ein farbloses, an der Luft schwach rauchendes Liquidum. Sie kann aber noch stärker concentrirt werden, wenn man sie mit ihrem 4- bis 5fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt und destillirt. Dabei wird zwar viel Ueberchlorsäure in Sauerstoffgas und Chlorgas zersetzt, ein Theil aber geht, von Wasser befreit, über und gesteht in der Vorlage zu einer festen Masse. Sobald man sieht, dass die in die Vorlage fallenden Tropfen nicht mehr fest werden, nimmt man erstere weg und legt eine andere vor; denn die nun übergehende Säure enthält alles Wasser, welches die Schwefelsäure anfangs der Ueberchlorsäure entzogen hatte.

Späterhin haben Weppen und Nativelle folgende Bereitungsmethode angegeben: Man übergießt in einer Retorte 1 Theil überchlorsaures Kali mit 2 Th. salpetersäurefreier, concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit  $\frac{1}{10}$  ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist. Der Hals der Retorte wird in eine Vorlage geführt, deren Oeffnung so genau um den Retortenhals passt, dass keine Lutirung nöthig wird, weil dieselbe durch die Säure mit kleinen Explosionen zerstört werden würde. Sollte eine Lutirung erforderlich werden, so kann sie nur mit Asbest geschehen. Die Retorte wird in einem Oelbade bis zu ungefähr  $+ 140^{\circ}$  erhitzt, und man lässt die Säure niemals in's Sieden kommen, weil sonst leicht Schwefelsäure mit übergeht. Die Vorlage wird künstlich abgekühlt erhalten. Die Destillation ist beendigt, wenn das Salz klar und farblos schmilzt und die Tropfen in langen Zwischenräumen herabfallen. Die Säure kann dann mit Salzsäure und mit Schwefelsäure verunreinigt sein. Durch einen Zusatz von schwefelsaurem Silberoxyd kann Chlorsilber ausgefällt werden, von dem man die Säure abgießt. Darauf setzt man unter Umrühren kohlensaure Baryterde allmählig in kleinen Antheilen hinzu, bis ein in die Säure getauchter Glasstab in einer Lösung von Chlorbarium keinen Niederschlag mehr bewirkt. Darauf wird die Säure destillirt, wobei das Barytsalz in der Retorte zurückbleibt. Wendet man zur Bereitung dieser Säure aus überchlorsaurem Kali die concentrirte Schwefelsäure in dem angeführten Verhältnisse an, und destillirt man dann mit der Vorsicht, dass die Säure nicht in's Sieden geräth, so erhält man

die Säure so concentrirt, dass sie in der Vorlage krystallisirt. Wie man aber die Säure bereiten mag, so wird stets ein grosser Theil davon in Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt.

Die krystallisirte Masse in der Vorlage besteht aus zweierlei krystallisirten Substanzen. Die eine ist eine zusammengehäufte krystallinische Masse, und die andere bildet lange vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Die letzteren sind am flüchtigsten und, nach Serullas, am wenigsten wasserhaltig. Diese Masse schmilzt schon bei  $+ 45^{\circ}$ . Sie besitzt eine grosse Anziehung zum Wasser; ein Tropfen, in Wasser fallen gelassen, erhitzt sich damit unter Zischen, gleich wie beim Eintauchen eines glühenden Eisens. In der Luft zerfließt sie sehr schnell. Die liquide Säure von 1,65 spec. Gewicht zieht mit solcher Begierde die Luftfeuchtigkeit an, dass sie nach einer Woche ihr Gewicht verdoppelt haben kann.

Die Ueberchlorsäure ist nur in wasserhaltigem Zustande bekannt. Die liquide ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von einem rein sauren Geschmack, und röthet Lackmuspapier, ohne dasselbe zu bleichen. Sie wird nicht durch das Sonnenlicht, nicht durch schweflige Säure, und nicht durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und löst Zink und Eisen mit Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Auf organische Körper wirkt sie stark oxydirend, besonders mit Hülfe von Wärme. Der Dampf der kochenden Säure, gegen Papier strömen gelassen, entzündet dasselbe. Sie ist ihren Verwandtschaften nach eine sehr starke Säure, und scheint die festeste Verbindung von Chlor und Sauerstoff zu sein.

Diese Säure bildet sich auch, wenn man die elektrische Säule, mittelst Drähten von Platin, sich durch liquide chlorige Säure entladen lässt, wobei sich Ueberchlorsäure an dem positiven Drahte bildet, während Chlor an der negativen Seite entweicht. Die Zersetzung geht anfangs langsam vor sich, aber später entfärbt sich die Flüssigkeit sehr bald. Eben so erhält man diese Säure, wenn liquide chlorige Säure dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt wird. In beiden Fällen kann die Säure durch Abdunstung concentrirt werden, wobei Chlor weggeht.

Die Salze dieser Säure werden durch Hitze zersetzt, geben viel Sauerstoffgas, und verwandeln sich in Chlormetalle.



Mit brennbaren Körpern detoniren sie äußerst heftig, indessen oft weniger leicht, als Salpeter, weil sie schwer schmelzbar sind.

Die Ueberchlorsäure ist zusammengesetzt aus:

	Procente.	Atome.
Chlor . . .	38,74 . . .	2
Sauerstoff . . .	61,26 . . .	7.

Atomgewicht = 1142,654 =  $\text{ClP}^{\text{O}^7}$  oder  $\ddot{\text{Cl}}$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{7}$  von ihrem Sauerstoffgehalt, oder = 8,75.

## 2. Chlorsäure.

Die Verbindungen dieser Säure mit Salzbasen wurden von Berthollet entdeckt, welcher sie *oxydirt salzsaure Salze*, *Muriates oxigénés*, nannte, und man hielt sie eine Zeit lang für eine Verbindung des Salzes selbst mit Sauerstoff, ohne dass man sich von einer besondern darin enthaltenen Säure eine Vorstellung machte. Gay-Lussac zeigte zuerst, dass sie eine eigenthümliche Säure enthalten, welche abgeschieden und im wasserhaltigen Zustande erhalten werden kann. — Zu einer Auflösung von chlorsaurem Baryt in Wasser (dessen Bereitung ich bei den Barytsalzen anführen werde) mischt man verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen, bis alle Baryterde ausgefällt ist, wobei man genau darauf achten muss, keinen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen. Wenn dann eine Probe der filtrirten Flüssigkeit weder von Schwefelsäure, noch Barytwasser getrübt wird, so wird sie bei einer sehr gelinden Wärme abgedampft. Man erhält dann endlich eine Flüssigkeit von der Consistenz eines Oeles, welche geruchlos ist, aber einen sehr scharf sauren Geschmack hat. Humphry Davy hat zu zeigen gesucht, dass die auf diese Weise erhaltene Chlorsäure Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthalte, und dass im Allgemeinen Chlorsäure nicht erhalten werden könne, ohne mit dem sauren Körper, welcher zu ihrer Abscheidung von der Base gebraucht wurde, verbunden zu sein. Serullas, der hierüber Untersuchungen angestellt hat, behauptet, dass sich Davy geirrt habe, und dass die so erhaltene Chlorsäure, wenn man keinen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugefügt habe, von dieser Säure frei sei.

Die Chlorsäure kann außerdem aus chlorsaurem Kali vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt werden, ganz auf dieselbe Art, wie bei der Ueberchlorsäure angegeben wurde. Da aber die Chlorsäure von der überflüssigen Kieselfluorwasserstoffsäure nicht durch Abdampfen befreit werden kann, weil sie durch zu starke Concentration zersetzt wird, so hat man die saure Flüssigkeit mit fein zertheilter Kieselerde zu vermischen und auf einer Stelle verdunsten zu lassen, deren Temperatur nicht über  $+ 30^{\circ}$  geht, so lange, bis sie nicht weiter concentrirt wird; am besten aber geschieht dies über Schwefelsäure im Vacuum, worin sich zugleich etwas kaustisches Kali befindet zur Absorption des während der Concentration sich entwickelnden Fluorkieselgases. Nachdem sie eine dünne Syrup-Consistenz erlangt hat, wird sie von der überschüssig zugesetzten Kieselerde abgossen. Diese kann mit Wasser abgewaschen und das saure Waschwasser von neuem im Vacuum concentrirt werden.

In diesem Zustand ist die Chlorsäure eine farblose, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit, von schwachem, aber etwas stechendem Geruch, nicht unähnlich dem von Chloroxyd. Beim Verdunsten bei  $+ 40^{\circ}$  breitet sich dieser Geruch im ganzen Zimmer aus. Von einer höhern Temperatur wird sie zersetzt, und versucht man, dieselbe durch Destillation zu concentriren, so bekommt man zuerst Wasser, dann entweicht ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas, und zuletzt destillirt Ueberchlorsäure über, die auf diese Weise leicht bereitet werden kann. Die Chlorsäure röthet das Lackmuspapier, bleicht es aber nach einer Weile, und war die Säure sehr concentrirt, so geschieht es leicht, dass sich das Papier damit entzündet. Zink und Eisen löst sie unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; aber von Chlorwasserstoffsäure wird sie zersetzt und verwandelt sich damit in Chlor; ebenso wird sie zersetzt von schwefliger Säure, phosphoriger Säure, von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas, und anderen brennbaren Körpern, welche sich auf ihre Kosten oxydiren. Verschiedene Körper, welche im Dunkeln nicht darauf wirken, zersetzen dieselbe im Sonnenlichte.

Die Chlorsäure besteht aus 2 Volumen Chlorgas und 5 Volumen Sauerstoffgas, oder aus 1 Volumen des erstern und aus  $2\frac{1}{2}$  des letztern, und ist also ihrer Zusammensetzung nach

der Unterschwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure proportional. Sie besteht aus:

	Procente.	Atome.
Chlor . . . . .	46,955 . . . . .	2
Sauerstoff . . . . .	53,045 . . . . .	5.

Atomgewicht =  $942,652 = \text{Cl}^2\text{O}^5$  oder  $\ddot{\text{Cl}}$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{3}$  ihres Sauerstoffgehalts, oder 10,609.

Die Salze der Chlorsäure entwickeln Sauerstoffgas, wenn sie geglüht werden, und hinterlassen Chlormetalle. Die schmelzbaren unter ihnen, z. B. das Kalisalz, detoniren, mit brennbaren Körpern vermenget, mit äußerster Hefigkeit, schon durch einen harten Schlag oder durch Reiben.

### 3. Chloroxyd.

Die Verbindung von Chlor und Sauerstoff, welche jetzt allgemein Chloroxyd genannt wird, ist wahrscheinlich eine Verbindung von Chlorsäure mit einem unbekanntem Chloroxyd,  $\ddot{\text{Cl}}$ , oder eine Verbindung von Chlorsäure mit chloriger Säure, analog zusammengesetzt der S. 531 angeführten Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff =  $\ddot{\text{N}}$ . Sie ist eine unbeständige Gasart, welche 1814 gleichzeitig von Humphry Davy in London und vom Grafen Stadion in Wien entdeckt wurde. Sie war indessen schon lange zuvor von Chenevix beobachtet worden, welcher fand, dass, wenn chlorsaures Kali mit Schwefelsäure destillirt wurde, ein gelbes Gas und einige gelbe Tropfen einer Flüssigkeit übergingen, welche er aber nicht untersuchen konnte, weil die Operation jedesmal mit einer den Apparat zertrümmernden Explosion endigte.

Man erhält dieses Gas, nach Stadion's Vorschrift, auf folgende Art: 1 Theil geschmolzenes chlorsaures Kali wird in großen Stücken mit  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte vermischt, und auf die Weise destillirt, wie ich oben bei der Ueberchlorsäure anführte; das sich hierbei entwickelnde gelbe Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Man kann es auch erhalten, wenn chlorsaures Kali unter gleichen Vorsichtsmaßregeln durch Salpetersäure zersetzt wird. Nach Gay-Lussac bildet sich dieses Gas, wenn man die Schwefelsäure mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt und mit dem chlorsauren Kali zu einem Teig macht, den man im Wasserbade destillirt.

Das Chloroxydgas hat eine tiefer gelbe Farbe, als Chlor. Es hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, von dem des Chlors bestimmt verschiedenen Geruch, und bringt nicht in gleichem Grade, wie Chlor, Symptome von Schnupfen und Katarrh hervor. Sein spec. Gewicht ist nach Gay-Lussac 2,32276. Im Dunkeln lässt es sich sehr gut aufbewahren; aber dem Tageslicht ausgesetzt, und noch mehr, wenn es unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffen wird, verändert es allmählig seinen Umfang, wird blässer an Farbe, und verwandelt sich in ein Gemenge von Sauerstoffgas und Chlorgas, welches vom Quecksilber allmählig absorbirt wird, während sich dessen Oberfläche mit einer schmutzigen Haut von Chlorquecksilber und chlorsaurem Quecksilberoxydul bedeckt. Bei einer Temperatur von  $+ 95^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  trennen sich die Bestandtheile des Gases in einem Augenblicke von einander mit Feuererscheinung und einer Explosion, welche leicht die Gefäße zerschlägt. Aus diesem Grunde muss man mit sehr vieler Vorsicht mit diesem Körper umgehen. Der elektrische Funke bringt dieselbe Wirkung hervor, und diese Zersetzung hat selbst schon bei heftigem Schütteln mit Quecksilber stattgefunden. Auch in Berührung mit Schwefel und Phosphor wird es zu explodiren veranlasst. Diese Erscheinung gehört zu derjenigen Klasse, welcher ich schon beim Chlorstickstoff und beim Wasserstoffsperoxyd erwähnte. Ein in das Gas gebrachtes, getrocknetes Lackmuspapier wird nicht verändert, ein feuchtes wird gebleicht, ohne geröthet zu werden.

Bei einem höhern Drucke kann das Chloroxydgas, nach Faraday's Versuchen, in liquider Form erhalten werden. Man vermischt chlorsaures Kali und Schwefelsäure in einer solchen Vorrichtung, wie sie beim Cyan angeführt ist, und lässt das Salz und die Säure 24 Stunden lang auf einander wirken, worauf man das Gemenge in einem Wasserbade von  $+ 38^{\circ}$  erwärmt, während das leere Ende des Apparats bis  $- 18^{\circ}$  abgekühlt ist; hierbei destillirt das Chloroxyd langsam als eine gelbe Flüssigkeit über. Ueberlässt man dann den Apparat sich selbst, und erlangen die beiden Enden eine gleiche Temperatur, so geht das Liquidum zur Salzmasse zurück, welche durch diese Absorption eine dunklere Farbe annimmt, als das Oxyd für sich hat.

Wasser absorbirt sein 7 faches Volumen Chloroxydgas.

Am leichtesten erhält man diese Auflösung, wenn man eine Lösung von sogenanntem Chlorkalk mit aufgelöster Oxalsäure oder auch Schwefelsäure niederschlägt. Die Auflösung ist hochgelb, riecht nach Chloroxyd, und hat einen eigenen scharfen Geschmack, welcher kein saurer ist. Sie bleicht das Lackmuspapier. An der Luft stößt sie Dämpfe aus, welche ebenfalls bleichend sind. Wird ein Tropfen dieser Auflösung in eine grössere Menge Lackmustinctur getropft, so wird die blaue Farbe zerstört und in eine gelbe umgewandelt. Setzt man mehr Lackmustinctur zu, so wird sie roth, erlangt aber durch Zusatz von Alkali ihre blaue Farbe nicht wieder. Wird wässriges Chloroxyd mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so wird das Gemenge unklar, und es bildet sich allmählig ein Niederschlag, der immer mehr zunimmt. Setzt man das wässrige Oxyd der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so verliert es in wenigen Stunden seine Farbe, nimmt den Geruch von Chlor an, und giebt auf die Art, wie ich anführte, Ueberchlorsäure, wenn es durch Abdampfen concentrirt wird. Im Tageslicht sind zu dieser Veränderung mehrere Wochen erforderlich, und im Dunkeln erhält sich die Flüssigkeit unverändert.

Das Chloroxydgas wird in großer Menge von einer Lösung von kaustischem Kali absorbirt, welches dadurch gesättigt wird. Dabei entstehen zweierlei Salze, nämlich chlorsaures Kali, welches, wenn die Kalilösung einen gewissen Grad von Concentration hatte, anschießt, und chlorigsaures Kali, welches in der Lösung zurückbleibt. Dieses letztere ist dasselbe Salz, welches bei den S. 571 erwähnten Operationen während der ersten Hälfte der Sättigung des Kali's mit Chlorgas gebildet wird. Dabei theilt sich das Kali gerade auf zwischen beide Säuren.

Die Zusammensetzung des Chloroxydgases ist von Humphry Davy und von Gay-Lussac mit gleichen Resultaten bestimmt worden. Es besteht aus

	Procente.	Atome.
Chlor . . . .	52,531 . . . .	2
Sauerstoff . . . .	47,469 . . . .	4

Es enthält in Gasform 2 Volumen Chlorgas und 4 Vol. Sauerstoffgas, condensirt von 6 zu 3 Vol., wonach sein be-

rechnetes spezifisches Gewicht = 2,325 wird, was fast vollständig mit Gay-Lussac's Wägung übereinstimmt. Aber seine rationelle Zusammensetzung ist wahrscheinlich nicht so einfach, sondern sie ist entweder =  $\ddot{\text{Cl}} + \ddot{\text{Cl}}$ , womit seine Zersetzung durch kaustisches Kali übereinstimmt, oder =  $\ddot{\text{Cl}} + 2\ddot{\text{Cl}}$  oder =  $\ddot{\text{Cl}} + \ddot{\text{Cl}}$ .

#### 4. Chlorige Säure.

Diese Säure ist in Verbindung mit Kali und Natron schon lange bekannt gewesen, wiewohl ihre Salze von mehreren Chemikern mit denen der unterchlorigen Säure verwechselt worden sind. Im isolirten Zustande ist sie erst kürzlich von Millon dargestellt worden, welcher sich dazu des vorher nicht versuchten Weges bediente, sie durch Reduction der Chlorsäure hervorzubringen. Er fand nämlich, dass es mehrere Körper giebt, welche freie Chlorsäure zu chloriger Säure, aber nicht weiter, reduciren. Dahin gehören arsenige Säure, mehrere Metalle und ein großer Theil organischer Körper. Die chlorige Säure ist eine in Wasser etwas lösliche coërcible Gasart, welche, wenn man ein Gemenge von Salpetersäure und Chlorsäure mit arseniger Säure bei  $+ 40^\circ$  bis  $+ 45^\circ$  behandelt, gasförmig entweicht. Aber man kann dieses Gas nicht über Quecksilber aufsammeln, weil es davon zersetzt und absorbirt wird, auch nicht über Wasser, sondern es muss damit nach den zur Auffangung des Chlorgases gegebenen Vorschriften verfahren werden. Millon giebt für die Bereitung folgende Vorschrift: Man mengt 15 Theile arseniger Säure und 20 Th. chlorsauren Kali's sehr genau zusammen und legt das Gemenge in einen Glaskolben von solcher Größe, dass er, wenn man dann ein Gemenge von 60 Th. Salpetersäure von 1,327 specif. Gewicht und 20 Th. Wasser eingießt, gerade bis an den Hals gefüllt wird. Die hierzu dienende Salpetersäure muss ganz rein sein. Eine Einmischung von Schwefelsäure und besonders von Salzsäure veranlasst die Bildung von unterchloriger Säure und fast unvermeidlich die Gefahr von Explosionen. Die Körbe, durch welche das Leitungsrohr geht, müssen mit geschmolzenem Kautschuck dünn überzogen sein, um sie gegen die Absorption des chlorigsauren Gases zu schützen. Man leitet das Gas zunächst durch ein Chlorcalciumrohr und dann durch eine Anzahl von Flaschen,

die man mit dem Gase füllen will. Was aus der letzten Flasche austritt, wird je nach dem Zwecke in Wasser oder in einer Lösung von kaustischem Kali u. s. w. aufgefangen. Die Erwärmung des Kolbens geschieht in einem Wasserbade, in welches ein Thermometer eingesetzt ist, und man achtet darauf, dass die Temperatur nicht über  $+ 50^{\circ}$  steige, weil das Gas einige Grade darüber leicht explodirt. Wiewohl keine Gefahr einer Explosion vorhanden ist, wenn man die angegebenen Vorsichtsmaßregeln beobachtet, so ist es doch immer am besten, den Apparat mit einem Schirm von Messinggewebe oder mit doppelter Leinwand zu umgeben.

Bei dieser Operation oxydirt sich die arsenige Säure zu Arseniksäure, und für jedes Atom derselben, welches entsteht, wird 1 Atom Chlorsäure zu 1 Atom chloriger Säure reducirt. Die Salpetersäure dient nur dazu, die arsenige Säure aufgelöst zu erhalten und die Chlorsäure frei zu machen.

Millon giebt an, dass auch Stickoxydgas die Chlorsäure zu chloriger Säure reducirt, und dass chlorigsaures Gas entwickelt wird, wenn man Stickoxydgas in eine  $+ 40^{\circ}$  warme Lösung von chlorsaurem Kali in reiner und etwas verdünnter Salpetersäure einleitet. Vermischt man 1 Theil Weinsäure, 4 Th. chlorsaures Kali, 6 Th. Salpetersäure und 8 Th. Wasser, und verfährt man mit dem Gemisch wie oben erwähnt wurde, so erhält man ebenfalls chlorigsaures Gas, aber vermischt mit Kohlensäuregas.

Das chlorigsaure Gas ist tief grüngelb. Sein Geruch hat einige Aehnlichkeit mit dem des Chloroxyds, und es reizt die Athmungsorgane stark. Es lässt sich durch starke Abkühlung zu einem röthlichen Liquidum condensiren. Bis zu  $+ 57^{\circ}$  erhitzt wird es zersetzt, mit einer nicht sehr starken Explosion, in Chlorgas und in Sauerstoffgas. Von Quecksilber wird es ohne Rückstand absorbirt, aber Antimon, Kupfer, Blei, Zinn, Zink und Eisen können darin Stunden lang liegen, ohne angegriffen zu werden, wenn das Gas trocken ist. Es wird selbst nicht von trockenem Kalkerdehydrat absorbirt.

Wasser löst bei  $+ 20^{\circ}$  sein 6faches Volum davon auf. Die kleinste Gasblase, welche das Wasser aufnimmt, ertheilt diesem eine deutliche gelbe Farbe. Durch eine etwas größere Menge chloriger Säure wird das Wasser grün, und völlig gesättigt ist es tief goldgelb. Die Lösung schmeckt kaustisch und

färbt die Haut gelb. Dadurch, so wie durch die grüne Farbe bei einer gewissen Verdünnung, ahmt sie die salpetrige Säure nach, mit der sie auch proportional zusammengesetzt ist. Die chlorige Säure, sowohl in Gasform als in der Wasserlösung, bleicht Lackmuspapier, und zerstört die blaue Farbe der Indigschwefelsäure und deren Salze, gleich dem Chlor und der unterchlorigen Säure, aber sie unterscheidet sich von diesen dadurch, dass sich ihr Bleichungsvermögen durch arsenige Säure nicht vermindert, wodurch es bei jenen zerstört wird. Lässt man einige Tropfen einer schwachen Lösung der chlorigen Säure in Wasser, die z. B. ein dem ihrigen gleiches Volumen enthält, in eine Flasche fallen, in welcher die Luft ihr Maximum von Feuchtigkeit hat, so bildet sich vom Boden der Flasche aus ein Rauch, der dieselbe allmählig nach oben hin erfüllt. Die Ursache der Bildung dieses Rauches ist noch nicht ausgemittelt. Er verschwindet bald.

Die gesättigte Lösung der chlorigen Säure in Wasser greift weder Gold, Platin, noch Antimon an, auch wenn diese Metalle auf's feinste mechanisch vertheilt sind. Quecksilber wird dadurch in Chlorid verwandelt, verbunden mit Quecksilberoxyd. Kupfer bildet damit eine Lösung von Kupferchlorid und chlor-saurem Kupferoxyd. Blei und Zink geben damit ein Chlorür und ein chlorigsaures Salz von dem Oxyd des Metalls. Vermischt man die chlorige Säure mit einer Lösung von kaustischem Kali, so vereinigt sie sich nicht augenblicklich damit; wie genau man sie auch vermischt, so gehen doch mehrere Minuten darauf hin, ehe die Farbe und der Geruch verschwunden sind. Dies beruht einerseits auf ihrem schwachen Vereinigungsstreben, aber es scheint auch davon herzurühren, dass die chlorige Säure in der Wasserlösung noch nicht aus dem Zustande einer wasserfreien Säure übergegangen ist, und dass zur Umlegung der Atome, welche bei der Vereinigung wasserfreier Säuren mit Basen stattfindet, Zeit erfordert wird. Mit Kali, Natron und Baryterde bildet sie saure Salze, deren Lösung roth ist, welche aber nicht in fester Gestalt erhalten werden können. Die neutralen Salze sind farblos und schmecken nach chloriger Säure. Man erhält krystallisirte Salze mit Baryterde, Strontianerde, Bleioxyd und Silberoxyd. Die chlorige Säure lässt sich vollkommen durch Kohlensäure austreiben, so bald erstere abdunsten kann und die Kohlensäure in neuen



Quantitäten zuströmt; daher werden ihre Salze bei der Aufbewahrung in offener Luft zerstört.

Zwischen dem Chloroxydgase und dem chlorigsauren Gase ist der bestimmte Unterschied, dass bei der Absorption des erstern von Kalihydrat sowohl chloresaures, als auch chlorigsaures Kali entsteht, während das letztere dabei kein chloresaures Kali bildet.

Mulder hatte viel früher, als Millon die Isolirung der chlorigen Säure glückte, die Entdeckung gemacht, dass wenn man Chlorgas in Wasser auf Leim und auf Protein, welche beide stickstoffhaltige organische Körper sind, wirken lässt, Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) und chlorige Säure gebildet werden, welche letztere mit dem organischen Körper eine Verbindung eingeht. Man hat einigen Grund zu vermuthen, dass die chlorige Säure auch mit stickstoffhaltigen Körpern gepaarte Säuren geben kann.

Die chlorige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Chlor . . . . .	59,605 . . . . .	2
Sauerstoff . . . . .	40,395 . . . . .	3.

Atomgewicht = 742,652 =  $\text{Cl}^2\text{O}^3$  oder  $\ddot{\text{Cl}}$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalt, oder = 13,465. Ihr Condensationszustand in Gasform ist nicht ausgemittelt. Aber wenn sich 2 Volumen Chlorgas und 3 Vol. Sauerstoffgas von 5 zu 4 Vol. condensirt haben, so ist ihr spezifisches Gewicht = 2,04906. Und wenn die Chloresäure in Gasform aus 2 Vol. Chlorgas und 5 Vol. Sauerstoffgas besteht, condensirt von 7 auf 4 Vol., so hat sie 2,60166 spezifisches Gewicht. Besteht dann das Chloroxyd aus den Gasen von diesen beiden, verbunden zu gleichen Volumen ohne Condensation, so findet man das spezifische Gewicht des Chloroxydgases = 2,325 wieder.

### 5. Unterchlorige Säure.

Die unterchlorige Säure ist die niedrigste Oxydationsstufe des Chlors. Sie ist in Betreff ihrer Zusammensetzung dem Stickoxydul proportional. Vergleichen wir aber die Oxydationsstufen des Stickstoffs und des Chlors, so zeigt es sich, wie ich oben angeführt habe, dass zwischen der chlorigen

Säure und der unterchlorigen Säure die dem Stickoxyd entsprechende Oxydationsstufe des Chlors fehlt. Es ist gewiss nicht wahrscheinlich, dass das Chlor, welches alle übrigen Oxydationsstufen des Stickstoffes hat, diese nicht haben sollte. Sie muss also existiren, wir haben sie nur noch nicht entdeckt, weil wir sie nicht gesucht haben, und weil sie für uns, wegen der äufsern Aehnlichkeit der gasförmigen Oxyde des Chlors, in Gemengen mit anderen nicht bemerkbar war. Inzwischen werde ich nun einige Umstände anführen, welche dafür zu sprechen scheinen, dass sie wirklich existirt, und dass sie, wie wohl nicht erkannt, der Gegenstand von Versuchen gewesen ist.

Humphry Davy beschrieb 1811 eine von ihm entdeckte Gasart, welche er *Euchlorin* nannte, von  $\epsilon\upsilon$ , gut, weil sie eine tiefere gelbe Farbe hatte, als das Chlorgas. Er erhielt diese Gasart durch Uebergießen von 1 Theil chlorsaurem Kali mit 2 Th. Salzsäure, die vorher mit 2 Th. Wasser verdünnt worden war, und Erwärmen des Gemenges in einer Retorte im Wasserbade, dessen Temperatur er nicht über  $+ 25^{\circ}$  steigen liefs. Dabei entwickelte sich eine mit Chlorgas gemengte Gasart, die über Quecksilber aufgefangen wurde. Das Quecksilber absorbirte das Chlor und liefs das Euchloringas zurück, dessen Geruch er wie gemischt aus dem von angebranntem Zucker und dem von Chlor ähnlich angab. Sein specif. Gewicht war = 2,417. Ein hineingeführtes Lackmuspapier wurde zuerst geröthet und gleich darauf gebleicht. Die dasselbe am meisten auszeichnende Eigenschaft bestand darin, dass es zwischen  $+ 30^{\circ}$  und  $+ 40^{\circ}$  mit Feuererscheinung und heftiger Explosion in seine Bestandtheile zerlegt wurde. Unbekannt mit diesem ganz unerwarteten Verhalten, wurde Davy dadurch schwer verletzt. Bei fortgesetzten Versuchen fand er, dass sich das Gas hierbei in 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas theilte, indem von 1 Vol. des Gases  $1\frac{1}{3}$  Vol. des Gasgemenges erhalten wurde. Als er dann die relativen Proportionen mit dem ungewöhnlichen Condensationsverhältnisse verglich, vermuthete er immer, dass das Gas nicht rein gewesen sei und dass das explodirte Gas Chlorgas eingemengt enthalten habe. John Davy zeigte nachher, dass dies wahrscheinlich in der That der Fall gewesen ist, weil Chlorgas, welches er absichtlich dem nach der angeführten Methode bereiteten Euchloringase einmengte, die Oberfläche des Queck-

silbers, mit dem das Gas gesperrt war, noch mehrere Stunden lang unangegriffen liefs. H. Davy's Versuche wurden sowohl von Gay-Lussac, als auch von Soubeiran wiederholt, und beide bestätigten sein Resultat, nämlich, dass sich das Gas in 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas theile. Soubeiran fand, dass dieses Gas in einem viel größern Verhältniss von Wasser absorbirt wird, als reines Chlorgas. Er liefs eine kleinere Menge Wassers sich mit Euchloringas sättigen, und fand, dass das nicht Absorbirte Chlorgas war. Aus diesem Wasser trieb er das Gas durch krystallisirtes Chlorcalcium, welches er bis zur Sättigung darin auflöste, und durch Erwärmung der Flüssigkeit bis zu  $+ 25^{\circ}$  aus. Das so erhaltene Gas wurde durch Explosion analysirt und aus fast gleichen Vol. Chlorgas und Sauerstoffgas zusammengesetzt gefunden. Dies ist gerade das fehlende Glied in der Oxydationsreihe des Chlors. Durchdrungen von der Idee, dass er noch immer ein Gemenge von Chlor mit einem Oxyd von diesem Radical vor sich habe, brachte er das Gas mit feuchtem geschlämmten Quecksilberchlorür in Berührung. Dadurch bildete sich dann allmählig Quecksilberchlorid, und das zuletzt übrig bleibende Gas gab bei der Explosion 1 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Sauerstoffgas, d. h. es hatte nun die Zusammensetzung der Gasart, welche wir im Vorhergehenden Chloroxydgas genannt haben. Daraus schloss dann Soubeiran, dass Davy's Euchloringas nichts anderes, als ein Gemenge von Chlorgas und Chloroxydgas gewesen sei.

Inzwischen hat Davy's Euchloringas die Eigenschaft, in einer niedrigeren Temperatur als  $+ 40^{\circ}$  zu explodiren; bei seinen Versuchen damit explodirte es selbst durch die Wärme der Hand. Das Chloroxydgas dagegen explodirt erst über  $+ 90^{\circ}$ , wie bereits angeführt wurde. Es ist also klar, dass der explodirende Theil in dem Euchloringase ein anderer Körper, als Chloroxydgas, sein muss. Wenn das, was Soubeiran für einen Reinigungsprocess hielt, und wobei das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid und das Gas in Chloroxydgas verwandelt wurde, statt dessen ein Zersetzungsprocess ist, und wenn seine Beobachtung richtig ist, dass das aus dem Wasser ausgetriebene Gas vor diesem Process aus fast gleichen Volumen Chlorgas und Sauerstoffgas besteht, so haben wir einen bestimmten Process, durch welchen diese Oxydations-

stufe des Chlors aus Davy's Euchloringas erhalten werden kann, ohne dass es mehr Chlorgas eingemengt enthält, als die Portion, welche das Wasser aufser der neuen Verbindung aufnimmt, und welche vielleicht durch Quecksilber oder dessen Chlorür aus der Flüssigkeit absorbirt wird, ehe man das Gas daraus austreibt. — Wenn dieses Gas, in Folge der weniger gewöhnlichen Condensationsverhältnisse des Chlors in allen seinen Oxydationsstufen, aus 2 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Sauerstoffgas besteht, condensirt von 4 zu 3 Vol., so ist sein spec. Gewicht = 2,3637, und daraus wird es begreiflich, warum Davy's Euchloringas, welches mit vielem freien Chlor gemengt war, ein etwas niedrigeres specifisches Gewicht hatte, als Chlorgas.

Wenn sich die Existenz dieser Verbindung bestätigt, so muss sie den Namen *Chloroxyd* bekommen, und was wir bisher so genannt haben, mag chlorsaure chlorige Säure oder chlorsaures Chloroxyd heißen, je nach der Ansicht, die man sich von seiner rationellen Zusammensetzung macht. Vielleicht hat auch diese neue Oxydationsstufe die Eigenschaft, sich mit Basen zu bleichenden Verbindungen zu vereinigen. Sie könnte dann mittelchlorige Säure genannt werden. — Nach dieser Abschweifung kommen wir auf die unterchlorige Säure zurück.

Diese Säure wurde 1834 von Balard entdeckt. Man hält sie für die, welche sich bildet, wenn Chlorgas von trockenem Kalkhydrat absorbirt wird, bei einer Temperatur, welche + 17° nicht übersteigen darf. Das Chlor theilt sich dann auf die Weise, dass 1 Aequivalent Chlor den Sauerstoff aus 1 Atom Kalkerde ausscheidet, und dass sich dieser Sauerstoff, welcher 1 Atom ausmacht, mit einem andern Aequivalent Chlor vereinigt und damit unterchlorige Säure bildet, die mit 1 Atom Kalkerde zu 1 Atom unterchlorigsaurer Kalkerde zusammentritt. Die gesättigte Kalkerde besteht dann aus einer gleichen Anzahl von Atomen Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalkerde. Aber wenn sich die Temperatur erhöht, so geht dabei das gebildete Salz in ein Gemenge von 1 Atom chlorsaurer Kalkerde und 5 Atomen Chlorcalcium über, weil, wie ich bereits angeführt habe, es ganz und gar von Nebenumständen abhängt, welche von den Säuren des Chlors bei der Zersetzung oxydirter Körper durch Chlor entsteht. Diese Theilung geschieht außerdem so leicht auf verschiedene Weise, dass wir nicht

durch zuverlässige Versuche bestimmen können, welche von den bleichenden Säuren des Chlors in den Bleichsalzen enthalten ist. Versuchen wir, sie auszutreiben, so setzen sie sich in stabilere Verhältnisse um, und wir werden in Zukunft nicht eher zu einem sichern Kenntniss über die Säure gelangen, welche in der einen oder in der andern der bleichenden Verbindungen enthalten ist, als bis wir die Salze einer jeden dieser Säuren für sich studirt haben werden. Balard's Entdeckung geschah also nicht auf die Weise, dass er aus einem bleichenden Salz die Säure austrieb, sondern er bildete sie durch Einwirkung des Chlors auf ein Oxyd, welches sich nicht damit verbinden kann, nämlich auf Quecksilberoxyd.

Er füllte eine große Flasche mit Chlorgas, brachte dann in dieselbe ein Gemenge von 1 Th. feingeriebenen Quecksilberoxyds mit 12 Th. Wasser, verschloss die Flasche und schüttelte sie, bis das Chlorgas absorbirt und die Farbe des Gases verschwunden war. Das Liquidum enthielt dann eine Lösung von unterchloriger Säure in Wasser, dadurch gebildet, dass sich ein Theil des Chlors mit Quecksilber zu Quecksilberchlorid verbunden, und ein anderer Theil sich mit dem aus dem Quecksilberoxyde abgeschiedenen Sauerstoff vereinigt hatte. Dann wurde die Flüssigkeit, welche sowohl die neu gebildete Säure, als auch eine Portion Quecksilberchlorid aufgelöst enthielt, von dem im Ueberschuss zugesetzten Oxyd, welches sich mit einem Theil des Chlorids zu einer unlöslichen dunkelbraunen Verbindung vereinigt hatte, abgegossen, in eine mit Quecksilber gefüllte und in einem Quecksilberapparate umgekehrte Flasche eingeführt, und in dieselbe durch das Quecksilber salpetersaure Kalkerde in kleinen Portionen gebracht. In dem Masse, wie die Flüssigkeit dadurch gesättigt wurde, liefs sie das Gas fahren, welches sich dann über der Lösung der salpetersauren Kalkerde ansammelte. Balard beschreibt dieses Gas fast ebenso, wie Davy's Euchloringas. Es besafs eine tiefere gelbe Farbe als Chlorgas, und einen unangenehmen chlorartigen Geruch, ähnlich dem, welcher sich entwickelt, wenn man den sogenannten Chlorkalk mit weniger verdünnter Salpetersäure vermischt, als die Hälfte der darin enthaltenen Kalkerde würde sättigen können. Durch Abkühlung liefs es sich zu einem rothen Liquidum condensiren, welches dunkler war, als condensirte chlorige Säure, und welches zur Erhal-

tung in flüssiger Form weniger starke Kälte, als diese, bedurfte. In wenig erhöhter Temperatur explodirte das Gas und theilte sich dabei in 2 Volumen Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas.

Gay-Lussac hat Balard's Angaben geprüft und sie bestätigt bis auf einen einzigen Punkt, nämlich bis auf die Farbe der unterchlorigen Säure. Gay-Lussac hat sie farblos gefunden, und seine Bereitungsmethode derselben aus Chlorgas und Quecksilberoxyd ist viel einfacher, als die von Balard. Man füllt eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel mit trockenem Chlorgas. Dann füllt man ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zu  $\frac{2}{3}$  mit Quecksilberoxyd an, wozu man am besten das wählt, welches durch Fällung des Quecksilberchlorids mit Kalihydrat erhalten wird, weil es feiner vertheilt ist. Das obere Drittheil des Rohres wird mit gewaschenem und nachher ausgeglühtem Sande gefüllt, und das Rohr mit dem zugeschmolzenen Ende nach unten in die Flasche eingesetzt, die dann sogleich mit dem Stöpsel, dessen oberer Drittheil mit ein wenig Talg bestrichen worden ist, wieder verschlossen wird, so dass er vollkommen dicht schließt. Dann lässt man das Rohr umfallen und schüttelt, so dass sowohl der Sand als auch das Quecksilberoxyd herausfallen, wodurch, wenn der Sand nicht mehr die Berührung des Gases mit dem Quecksilberoxyd verhindert, das Chlorgas sogleich anfängt, absorbirt zu werden. Man dreht die Flasche in liegender Stellung einige Minuten lang herum, damit fortwährend neue Oberflächen von dem Oxyd mit dem Gase in Berührung kommen. Dann ist die Farbe des Chlorgases bald verschwunden und das Quecksilberoxyd in die braune Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd verwandelt. Die Flasche wird jetzt in einem Quecksilberapparate umgekehrt und unter dem Quecksilber geöffnet, wobei sie sich zur Hälfte mit Quecksilber füllt, weil sich die Hälfte des Chlorgases mit Quecksilber und die andere Hälfte mit dem aus dem Quecksilberoxyde abgeschiedenen Sauerstoffgase verbunden hat. Die übrige Hälfte der Flasche enthält nun farbloses unterchlorigsaures Gas, welches dann, um nicht mehr mit dem Quecksilberchlorid in Berührung zu sein, in andere Flaschen geleitet werden kann.

Pelouze hat jedoch bei Wiederholung von Gay-Lussac's Versuchen gefunden, dass das auf nassem Wege berei-

tete Quecksilberoxyd so heftig auf das Chlorgas einwirkt, dass sich Wärme entwickelt, und dass man damit nur Quecksilberchlorid und Sauerstoffgas erhält. Erhitzt man aber das Oxyd vor seiner Anwendung stark auf einer Sandkapelle, jedoch nicht so, dass es sich zersetzt, so hat es von seiner Vereinigungskraft verloren, und es giebt nun mit großer Leichtigkeit ohne Erhitzung basisches Quecksilberchlorid und unterchlorigsaures Gas, welches, wie Balard angegeben hat, gelb gefärbt ist, aber etwas röthlicher, als Chlorgas. Man bereitet es nach Pelouze mit der größten Leichtigkeit auf die Weise, dass man ein langes Rohr mit dem gelinde erhitzten Oxyd \*) füllt, in das eine Ende desselben reines und trocknes Chlorgas leitet, und das aus dem andern Ende hervorkommende unterchlorigsaure Gas, welches sogleich bei der Berührung des Chlors mit dem Oxyd gebildet wird, durch ein damit in Verbindung gesetztes Gasleitungsrohr ableitet. Man kann es, nachdem die atmosphärische Luft aus dem Rohr ausgetrieben ist, über Quecksilber auffangen, wodurch es jedoch allmählig zersetzt wird, so dass es nicht darüber aufbewahrt werden kann, sondern man nimmt die Flasche, sobald sie gefüllt ist, sogleich heraus und verschließt sie mit ihrem eingeschliffenen Glasstöpsel, dessen oberes Drittheil mit Talg bestrichen worden ist. Am sichersten ist es jedenfalls, dasselbe so, wie beim Chlor angeführt wurde, in mehreren aufeinander folgenden Flaschen aufzufangen, und das mit Luft gemengte Gas, welches aus der letzten Flasche austritt, von Wasser absorbiren zu lassen, um es nicht zu verlieren. — Pelouze giebt an, dass das Gas, durch eine kleine tubulirte Vorlage geleitet, welche bis zu  $-20^{\circ}$  abgekühlt wird, sich zu einem Liquidum condensirt, welches eine tief orangerothe Farbe hat, schwerer als Wasser ist, den metallischen Glanz des Antimons nicht verändert, und welches erst bei  $+21^{\circ}$  siedet und sich wieder in Gas verwandelt. Aber dieses Liquidum ist gefährlich zu behandeln, und es explodirt zuweilen mit Heftigkeit, auch wenn es noch mit dem Kältegemisch umgeben ist. Mit Wasser gemischt sinkt es erst darin nieder, dann löst es sich darin auf,

---

\*) Das gewöhnliche aus salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitete Oxyd, so wie auch das durch langdauerndes Sieden des Quecksilbers erhaltene, wird nach Pelouze durch trocknes Chlorgas nicht zersetzt.

wenn es hinreicht; im entgegengesetzten Falle bildet sich eine gelbe gesättigte Lösung über dem ungelösten Theil, der von mehr hinzugefügtem Wasser aufgelöst wird. Die gesättigte gelbe Lösung wird durch Verdünnung blässer und zuletzt farblos. Um ohne vorhergehende Condensation diese Lösung zu erhalten, braucht man nur das Gas in Wasser zu leiten, bis dasselbe damit gesättigt ist.

Die unterchlorige Säure wird sowohl durch Wärme als auch durch den elektrischen Funken zersetzt, wobei die Bestandtheile unter Feuererscheinung und Explosion getrennt werden. Die Temperatur, bei welcher die Explosion geschieht, ist nicht bestimmt, aber sie ist nicht hoch, und Gay-Lussac sah sie ohne sichtbare Veranlassung explodiren. Durch Sonnenlicht wird sie langsam und ohne Explosion zersetzt, und zuletzt enthält sie ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas. War das Gas mit Wasserstoffgas gemengt, so explodirt es durch Sonnenlicht. Führt man eine frisch ausgeglühte und in Quecksilber gelöschte Holzkohle hinein, so fängt es an absorbirt zu werden, aber es explodirt dann bald durch die Wärme, welche in Folge der Condensation des Gases in der Kohle entwickelt wird. Der Kohlenstoff selbst übt keine Wirkung darauf aus. Pulverisirte Metalle werden davon angegriffen, und dabei entsteht ein Gemenge oder eine Verbindung von dem Oxyd mit dem Chlorür oder Chlorid des Metalls. Ist die Wirkung lebhaft, so entsteht leicht eine Explosion. Von Quecksilber wird es sehr langsam absorbirt, unter Bildung von basischem Chlorid. Eisen überzieht sich darin mit basischem Eisenchlorid. Von Oxyden wird es absorbirt, und von den Hydraten stärkerer Basen wird es zu unterchlorigsauren Salzen aufgenommen; die Oxyde, welche höhere Oxydationsstufen haben, bringen diese und Chlormetalle hervor. Silberoxyd giebt Chlorsilber und Sauerstoffgas.

Das unterchlorigsaure Gas wird in Menge von Wasser absorbirt; nach Balard nimmt dasselbe sein 100faches Volumen auf. Will man eine concentrirte Lösung der unterchlorigen Säure in Wasser bereiten, so verfährt man nach Harald Thaulow auf die Weise, dass man Chlorgas in bis zu 0° abgekühltes Wasser leitet, so dass sich das Gemenge in einen Brei von Chlorhydrat-Krystallen verwandelt. Diesen Brei mischt man dann mit abgekühltem gefällten Quecksilberoxyd in der



Quantität, dass das gebildete Chlorid durch den Ueberschuss des Quecksilberoxyds in Gestalt von braunem basischen Quecksilberchlorid ausgefällt wird. Die unterchlorige Säure bleibt dann in der Flüssigkeit aufgelöst. Die gesättigte Lösung ist in Betreff der Farbe dem Chlorwasser ähnlich, sie besitzt den Geruch des Gases, färbt die Haut braunroth, bleicht Pflanzenfarben, oxydirt Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Arsenik und Selen zu Säuren. Sie wirkt auf organische Körper stärker ein, wie Salpetersäure, unter Hervorbringung von anderen Producten. Von Alkalien und alkalischen Erden wird sie zu unterchlorigsauren Salzen gesättigt. Sie treibt Kohlensäure aus kohlensauren Salzen aus, aber sie lässt sich auch allmählig durch Kohlensäure austreiben, wenn diese im Ueberschuss hinzukommt und die unterchlorige Säure dabei abdunsten kann. Sie vereinigt sich auch mit Metalloxyden und löst dieselben auf, aber die Lösung der meisten theilt sich bald in ein chlorsaures Salz und in Chlormetall.

Die flüssige unterchlorige Säure ist in verdünntem Zustande farblos und kann lange unverändert aufbewahrt werden, wenn man sie im Dunkeln erhält; aber im Tageslichte und noch schneller im Sonnenlichte theilt sie sich in Chlor und in höhere Oxydationsstufen, oder in Salzsäure und in Ueberchlor-säure. In verdünnter Lösung lässt sie sich destilliren, und sie zersetzt sich dabei um so weniger, je rascher die Destillation geschieht. Was sich zuerst condensirt, enthält am meisten unterchlorige Säure, welche in dem darauf folgenden beständig abnimmt, so dass, wenn die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist,  $\frac{7}{8}$  der unterchlorigen Säure dieser Hälfte gefolgt sind, und  $\frac{1}{8}$  in der andern Hälfte noch zurückgeblieben ist. Destillirt man ein mit unterchloriger Säure gesättigtes Wasser, so wird sie sehr bedeutend zersetzt, Chlorgas geht weg, und in der Flüssigkeit bleibt Chlorsäure zurück.

Die unterchlorige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Chlor . . . . .	81,57 . . . . .	2
Sauerstoff . . . . .	18,43 . . . . .	1.

Atomgewicht = 542,564 = Cl<sup>2</sup>O oder Cl. Ihre Sättigungs-capacität ist gleich ihrem Sauerstoffgehalt. Sie besteht in Gasform aus 2 Volumen Chlor und 1 Vol. Sauerstoffgas, conden-

sirt von 3 zu 2 Vol., woraus ein spezifisches Gewicht von 2,9931 folgt. In ihrem Bleichungsvermögen entspricht 1 Aequivalent unterchloriger Säure 2 Aequivalenten Chlor, und dies auch, wenn sie mit Basen verbunden ist.

## V. Säuren des Broms.

Das Brom hat ein viel schwächeres Vereinigungsstreben zu Sauerstoff, als Chlor. Bis jetzt hat man keine andere Säure davon studirt, als die Bromsäure, und es ist noch nicht gelungen, weder Ueberbromsäure, noch eine mit dem sogenannten Chloroxyd proportionale Verbindung hervorzubringen. Unterbromige Säure ist auch nicht mit Zuverlässigkeit dargestellt worden.

### 1. Bromsäure.

Wird Brom mit starken Salzbasen in Berührung gebracht, so veranlasst es eine ganz analoge Zersetzung wie das Chlor, das heißt, es bildet sich ein bromsaurer Oxyd und ein Brommetall. Zur Abscheidung der Bromsäure verfährt man gerade so, wie bei der Abscheidung der Chlorsäure. Nach Balard, welcher die Bromsäure zuerst darstellte, zersetzt man bromsauren Baryt durch Schwefelsäure. Durch gelinde Verdunstung concentrirt man die so erhaltene, verdünnte Säure bis zur Syrupconsistenz. Versucht man, sie noch weiter zu concentriren, so zersetzt sich ein Theil in Sauerstoff und in Brom, während ein anderer unzersetzt verflüchtigt wird.

Die concentrirte Säure besitzt einen rein sauren, nicht kaustischen Geschmack und kaum Geruch. Im ersten Augenblick röthet sie das Lackmuspapier, und nachher bleicht sie es. Von schwefliger und phosphoriger Säure, so wie von allen Wasserstoffsäuren, wird sie zersetzt in der Art, dass das Brom frei wird. Selbst die concentrirte Schwefelsäure, wenn man sie damit vermischt, veranlasst durch Wasserentziehung eine theilweise Zersetzung in Brom und Sauerstoffgas.

Die Bromsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Brom . . . . .	66,177 . . . .	2
Sauerstoff . . . . .	33,823 . . . .	5.

Atomgewicht = 1478,306 =  $\text{Br}^2\text{O}^5$  oder  $\frac{5}{2}\text{Br}$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalt oder = 6,764. Ihre

Salze geben beim Glühen Sauerstoffgas und lassen Bromverbindungen zurück.

## 2. Unterbromige Säure.

Gay-Lussac hat angegeben, dass man durch Behandlung des wasserfreien Broms mit Quecksilberoxyd außer Quecksilberbromid ein Gas erhält, welches unterbromige Säure sei; aber in Betreff ihrer Eigenschaften führt er nichts an, und Pelouze hat gefunden, dass dieses Gas nur Sauerstoffgas ist.

Balard hat gezeigt, dass wenn man zu einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali so lange Brom setzt, als sie noch auflöst, sich allmählig Bromkalium absetzt, und eine bleichende Flüssigkeit erhalten wird, die ohne allen Zweifel eine Verbindung von Kali mit einem bleichenden Oxydationsgrade des Broms enthält. Wird aber das Alkali völlig mit Brom gesättigt, oder erhitzt man die alkalische Flüssigkeit, so verliert sie ihre bleichende Eigenschaft, und man hat dann ein Gemenge von Bromkalium und bromsaurem Kali. Vermischt man sie, wenn sie noch bleichend wirkt, mit kaustischem Ammoniak, so zersetzt sich dieses, indem sich unter Aufbrausen Stickgas entwickelt, während der Wasserstoff desselben auf Kosten des Sauerstoffs der bleichenden Säure und des damit verbundenen Kali's zu Wasser oxydirt, und das Salz in Bromkalium verwandelt wird. Dies findet weder mit dem chlorigsauren Kali, noch der unterchlorigsauren Kalkerde statt, und deutet also auf eine schwache Vereinigungskraft zwischen Sauerstoff und Brom in dessen niedrigeren Oxydationsgraden.

Balard vermuthet, dass die gelben oder rothen Verbindungen, welche beim Uebersättigen der festen Hydrate von Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde mit Brom erhalten werden, unterbromigsaure Salze sein könnten, weil die gelben Lösungen, welche sie mit Wasser liefern, bleichende Eigenschaft besitzen. Aber wenn auch eine kleine Menge von einem solchen Salz darin enthalten ist, so besteht doch die Hauptmasse in diesen Verbindungen aus Bibromiden, d. h. aus Verbindungen des Bariums, Strontiums und Calciums mit 2 Aequivalenten Brom, von denen das eine Aequivalent sein Vermögen behalten hat, in Auflösung bleichend zu wirken, während es sich in Bromwasserstoffsäure verwandelt.

Rammelsberg versuchte vergebens, unterbromigsaure Salze aus Brom mit Alkali oder alkalischen Erden hervorzubringen.

## VI. Säuren und Oxyd des Jods.

Vom Jod kennen wir die beiden höchsten Säuren, welche dasselbe mit dem Chlor gemeinschaftlich hat. Die Versuche, welche ich anführen werde, zeigen, dass es noch niedrigere Oxydationsgrade hat; aber sie sind noch zu wenig studirt, als dass wir darüber bestimmtere Kenntniss besäßen.

### 1. Ueberjodsäure.

Diese Säure wurde 1833 von Magnus und Ammermüller entdeckt, welche fanden, dass wenn man Chlorgas in eine mit Natronhydrat vermischte Lösung von jodsaurem Natron einleitet, sich das erstere in Chlornatrium verwandelt, indem der Sauerstoff, den es verliert, mit dem jodsauren Salz zu überjodsaurem Natron zusammentritt.

Rammelsberg entdeckte nachher, dass man die Ueberjodsäure durch Erhitzen der jodsauren Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, aber nicht durch Erhitzen des jodsauren Kalis, hervorbringen kann.

Nach Magnus und Ammermüller erhält man diese Säure auf folgende Weise: Man löst jodsaures Natron in warmem Wasser auf, setzt der Lösung, auf jedes Atomgewicht des aufgelösten Salzes, wenigstens 3 Atomgewichte Natronhydrat zu und leitet dann Chlor hinein. Nach einer Weile fängt ein weißes Pulver an niederzufallen, welches aus 1 Atom Ueberjodsäure und 2 Atomen Natron besteht. Sobald sich von diesem Salz nichts mehr abscheidet, gießt man das Liquidum ab, befreit das Salz durch Waschen von der Mutterlauge, löst es dann in Salpetersäure auf, welche vollkommen frei von salpetriger Säure sein muss, weil die Ueberjodsäure dadurch zu Jodsäure reducirt werden würde, und vermischt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so lange dadurch noch ein Niederschlag gebildet wird. Dieser Niederschlag, welcher eine rothgelbe Farbe mit einem Stich in's Grünliche hat, besteht aus 1 Atom Ueberjodsäure und 1 Atom Silberoxyd. Man lässt ihn abtropfen und löst ihn dann in warmer Salpetersäure. Beim Verdunsten dieser Lösung im Wasserbade schießt das Salz daraus in rothgelben Krystallen an. Es ist ein anderes Silbersalz, welches durch reines Wasser  $s$ ) zersetzt wird, dass sich der Ueberschuss an Säure darin auflöst, und ein Salz ungelöst

bleibt, welches aus 1 Atom Ueberjodsäure und 2 Atomen Silberoxyd besteht, und welches, durch Auflösen in Salpetersäure und Umkrystallisiren, daraus aufs neue zur Ausziehung von Ueberjodsäure angewandt werden kann. Aus der Lösung in Wasser wird die Ueberjodsäure durch Verdunstung erhalten.

Bengieser fällt die Lösung des überjodsauren Natrons in Salpetersäure mit salpetersaurem Bleioxyd, welches darin einen weissen Niederschlag bildet, von dem man die saure Mutterlauge abgießt. Durch Sättigung derselben mit kohlen-saurem Bleioxyd kann noch ein wenig überjodsaures Bleioxyd daraus erhalten werden. Das gefällte Bleioxydsalz wird wohl ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die nicht im Ueberschuss angewandt werden darf, weil dieser Ueberschuss die Krystallisation der Ueberjodsäure verhindert. Dagegen ist ein kleiner Ueberschuss an unzersetztem überjod-sauren Bleioxyd unschädlich, weil er in der Säure unlöslich ist.

Wird jodsaurer Baryt bis zum gelinden Glühen erhitzt, so zersetzt er sich auf die Weise, dass  $\frac{1}{5}$  von der Jodsäure in Jod und in Sauerstoff zerfallen, die sich verflüchtigen, und  $\frac{1}{5}$  der Säure sich mit mehr Sauerstoff zu Ueberjodsäure verbindet, welche mit dem ganzen Barytgehalt verbunden zurück-bleibt, in Gestalt eines Salzes, welches aus 5 Atomen Baryt-erde und 1 Atom Ueberjodsäure besteht. Diese Zersetzung der Jodsäure scheint auf der Neigung der Ueberjodsäure zu beru-hen, mit dieser Quantität Baryterde eine stabilere Verbindung hervorzubringen. Vermischt man dann den Rückstand mit der-jenigen Quantität Schwefelsäure, welche gerade hinreicht, um die Baryterde in schwefelsauren Baryt zu verwandeln, so be-kommt man die Ueberjodsäure in die Lösung. Aber nach die-ser Methode wird gar zu viel Jodsäure zerstört, so dass sie nicht als vortheilhaft betrachtet werden kann.

Nach der Verdunstung der Lösung schieft die Ueberjod-säure in farblosen Krystallen an, welche schiefe rhombische Prismen sind; sie verändert sich nicht in der Luft, nach Mag-nus. Sie schmilzt bei  $+ 130^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei  $+ 190^{\circ}$  geht das chemisch gebundene Was-ser der Säure weg, ein wenig darüber entwickelt sich Sauer-stoffgas, worauf wasserfreie Jodsäure zurückbleibt, die sich in noch höherer Temperatur in Jod und in Sauerstoff zersetzt. Nach Bengieser zerfließt die krystallisirte Ueberjodsäure

an der Luft. Sie ist leicht löslich in Wasser, auch ist sie in Alkohol und Aether löslich, und diese Lösungen vertragen das Kochen, ohne dass die Säure zersetzt wird. Sie hat im Uebrigen eine losere Zusammensetzung, als die Ueberchlorsäure, und wird daher leicht zu Jodsäure reducirt. Schwefel oxydirt sich dadurch nicht; Phosphor wird dadurch zum Theil zu Phosphorsäure, aber größtentheils zu Phosphoroxyd oxydirt. Chlorwasserstoffsäure wird dadurch zersetzt, indem sich der Wasserstoff zu Wasser oxydirt und Chlor frei wird. Metalle oxydiren sich darin zu basischen jodsauren Salzen. Ein großer Theil der organischen Stoffe wird dadurch zerstört, unter Bildung von Jodsäure, Kohlensäure, Wasser und mehreren andern Producten.

Die Ueberjodsäure ist zusammengesetzt aus:

	Procente.	Atome.
Jod . . . . .	69,291 . . . . .	2
Sauerstoff . . . . .	30,709 . . . . .	7.

Atomgewicht = 2279,5 =  $J^2O^7$  oder  $\ddot{I}$ . Es ist noch nicht entschieden, ob die Sättigungscapacität derselben  $\frac{1}{7}$  oder  $\frac{2}{7}$  von ihrem Sauerstoffgehalt beträgt, d. h. ob sie neutrale Salze mit 1 oder mit 2 Atomen Basis liefert. Sie verbindet sich offenbar vorzugsweise mit 2 Atomen. Es ist nämlich sehr gewöhnlich, dass die Säuren, welche 5 und 7 Atome Sauerstoff enthalten, mit 1 Atom Basis saure und mit 2 Atomen Basis neutrale Salze bilden. Ist dies bei der Ueberjodsäure der Fall, so kann man die Bereitung der freien Säure aus dem angeführten Silbersalze leicht erklären, aus welchem Wasser die Hälfte der Säure auszieht, mit Zurücklassung von neutralem überjodsauren Silberoxyd.

## 2. Jodsäure.

Diese Säure ist von H. Davy entdeckt worden. Sie bildet sich auf dieselbe Weise, wie die Chlor- und Bromsäure, durch Einwirkung von Jod auf Salzbasen, und ist aus diesen Verbindungen abscheidbar. Da aber Davy aus weiter unten anzuführenden Gründen annahm, dass sie durch Zersetzung von jodsauren Salzen mit Schwefelsäure nicht rein erhalten werden könne, so stellte er sie auf folgende Art dar: Chloroxydgas durch Chlorcalcium vorher getrocknet, wurde in ein Gefäß

geleitet, worin sich Jod befand, welches das Gas absorbirte und damit eine flüssige, gelbe Verbindung erzeugte. Auf 4 Th. Jod ist die Quantität Chloroxydgas erforderlich, welche aus 10 Th. chloresurem Kali mit 40 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,105 spec. Gew. entwickelt wird. Das entstandene Liquidum, welches aus Jodsäure und Chlorjod bestand, wurde gelinde erwärmt, wodurch letzteres wegging und die Jodsäure als eine weiße Masse zurückblieb.

Späterhin hat man andere Wege zur Darstellung dieser Säure aufgefunden. Connel hat gezeigt, dass sie durch Einwirkung von höchst concentrirter Salpetersäure auf Jod gebildet werden kann. Erstere muss zuvor durch Kochen von aller salpetrigen Säure befreit werden, da diese die Eigenschaft hat, sich auf Kosten der Jodsäure höher zu oxydiren. Man vermischt in dieser Absicht in einer Retorte mit 1 Th. Jod 5 Th. Salpetersäure von 1,52, und destillirt letztere im Wasserbade ab. Es entwickelt sich Stickoxydgas und die überschüssige Salpetersäure destillirt in die Vorlage über, in Begleitung von etwas verflüchtigtem Jod. 4 Th. Jod geben ungefähr 5 Th. Jodsäure. Gewöhnlich hat sie einen Stich in's Röthliche von etwas nicht oxydirtem Jod, was aber entweder durch eine erneuerte Behandlung mit Salpetersäure, oder durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren weggenommen werden kann.

Serullas bereitete die Jodsäure aus 2 Th. jodsaurem Natron und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit 10 Th. Wasser vermischt ist, indem er das Gemisch 15 Minuten lang kochen und darauf bei  $+ 24^{\circ}$  abdunsten liefs. Die Jodsäure setzt sich dabei in Gestalt einer weissen Salzmasse ab, während zweifach schwefelsaures Natron in der Mutterlauge bleibt. Die Säure wird abgesondert, von der Mutterlauge befreit und umkrystallisirt.

Liebig bereitet diese Säure auf folgende Weise: Jod wird mit seinem 8fachen Gewichte Wassers übergossen und in dasselbe so lange Chlorgas geleitet, bis alles Jod zu einer braungelben Flüssigkeit aufgelöst ist. Dieselbe wird nun mit kohlen-saurem Natron versetzt, wobei zuletzt Jod niederfällt. Sobald dies aufhört, setzt man kein Alkali mehr hinzu. Das gefällte Jod kann man von neuem mit Chlor behandeln und mit kohlen-saurem Natron sättigen. Der Vorgang hierbei ist folgender: das Jod verbindet sich mit Chlor und löst sich auf;

da aber nicht so viel aufgenommen wird, als 5 Atomen Chlor auf 1 At. Jod entspricht, so wird nicht Sauerstoff genug frei, um den ganzen Jodgehalt in Jodsäure zu verwandeln, wenn das Gemisch mit einer Salzbasis in Berührung kommt, mit deren Radical sich das Chlor verbindet, indem es den Sauerstoff daraus abscheidet, der vom Jod aufgenommen wird. Darum fällt das überschüssige Jod beim Zusatz von Natron nieder. Die Lösung enthält ein Gemenge von Chlornatrium und jodsaurem Natron. Sie wird nun mit einer Lösung von Chlorbaryum vermischt, wodurch jodsaure Baryterde niederfällt und sich in der Flüssigkeit noch mehr Chlornatrium bildet. Die jodsaure Baryterde ist im Wasser so wenig löslich, dass sie sich abscheidet und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. 9 Theile trockene jodsaure Baryterde werden hierauf mit einem Gemische von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 10 bis 12 Th. Wassers eine halbe Stunde lang gekocht, wobei sich die Schwefelsäure mit der Baryterde verbindet und die Jodsäure in der Flüssigkeit auflöst. Diese Lösung wird abfiltrirt und im Wasserbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft. Indem man sie einige Tage lang an der Luft stehen lässt, krystallisirt daraus die Jodsäure in schönen, grossen, durchsichtigen sechsseitigen Tafeln. Die davon abgegossene Mutterlauge, nachdem man sie ferner langsam verdunstet hat, giebt noch bis zum letzten Tropfen Krystalle, die aber weniger regelmässig und mehr verworren zu sein pflegen. Wird die saure Lösung in der Wärme abgedampft, so geseht sie beim Erkalten zu einer Masse. Will man sie dann regelmässig krystallisirt haben, so muss sie wieder aufgelöst, und mit der Vorsicht, sie nicht zu weit verdunsten zu lassen, concentrirt werden.

Die erhaltenen Krystalle sind wasserfreie Jodsäure. Die krystallisirte Säure enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es ist möglich, dass die wasserhaltige Jodsäure flüssig ist, und dass die Krystallisation erst in dem Masse stattfindet, als sich das basische Wasser davon verflüchtigt. Die in der Wärme eingetrocknete Säure kann durch stärkeres Erhitzen nicht sublimirt werden. Sie schmilzt, geräth in's Kochen und zersetzt sich in Sauerstoffgas und Joddampf. War sie rein, so hinterlässt sie dabei keinen Rückstand.

Die Jodsäure ist im Wasser sehr leicht löslich; auch zerfließt sie in feuchter Luft, in trockener bleibt sie unverändert.



Ihre Lösung röthet zuerst und bleicht dann das Lackmuspapier, verwandelt überhaupt die meisten Pflanzenfarben in Blassgelb. Sie oxydirt alle Metalle, mit welchen man dies versucht hat, nur Gold und Platin ausgenommen. Ihre concentrirte Auflösung hat einen schwachen, etwas jodartigen Geruch, den man besonders über der Mündung einer mit dieser Säure gefüllten Flasche bemerkt.

In trockener Form mit brennbaren Körpern, z. B. Kohle, Schwefel, Harz, Zucker etc., gemengt und erhitzt, detonirt sie damit.

Ueber das Verhalten der Jodsäure zu anderen Säuren sind die Angaben nicht übereinstimmend gewesen. Nach Davy besitzt sie eine so große Neigung, sich mit anderen Säuren zu verbinden, dass man sie durch Zersetzung eines jodsauren Salzes mit einer andern Säure nicht rein erhalten soll. Serullas dagegen erklärt, wenigstens in Beziehung auf die Schwefelsäure, diese Angabe Davy's für einen Irrthum, der sich darauf gründe, dass concentrirte Auflösungen anderer Säuren, in eine concentrirte Lösung von Jodsäure getropft, die letztere daraus verdrängen und einen körnigen Niederschlag von Jodsäure veranlassen. Indessen, da im Allgemeinen Humphry Davy's Angaben großes Vertrauen verdienen, und da er bei den angeblich von ihm hervorgebrachten Verbindungen von Jodsäure mit anderen Säuren Eigenschaften gefunden hat, welche der reinen Jodsäure nicht zukommen, so halte ich Davy's Angaben durch die anderen Erfahrungen für noch nicht widerlegt, und führe sie darum hier noch in der Kürze an:

Tropft man concentrirte Schwefelsäure in eine warme concentrirte Auflösung von Jodsäure, so fällt ein weißer Körper zu Boden, der aus Schwefelsäure und Jodsäure besteht. Wird die Flüssigkeit hierauf erhitzt, so schmilzt die Verbindung und krystallisirt nachher beim Erkalten in blassgelben Krystallen. Nimmt man diese Krystalle heraus und erhitzt sie für sich allein, so schmelzen sie sehr leicht und sublimiren, ohne zerlegt zu werden, ungeachtet dazu eben so viel Hitze erfordert wird, als zur Zersetzung der Jodsäure selbst. Wenn man sie indessen einer allzu strengen Hitze aussetzt, so erleiden sie eine theilweise Zersetzung, und entwickeln ein Gemisch von Jodgas und Sauerstoffgas; wasserhaltige Schwefelsäure aber bleibt zurück.

Mit Salpetersäure, die in eine warme concentrirte Auflösung von Jodsäure gegossen wird, vereinigt sich die letztere und schieft beim Erkalten in farblosen rhomboëdrischen Tafeln an. Diese Doppelsäure enthält Wasser; wenn daher die Krystalle erhitzt werden, sublimiren sie sich nur zum Theil, der Rückstand wird zerlegt und giebt Jod, Sauerstoff und wasserhaltige Salpetersäure.

Mit der Phosphorsäure giebt sie eine feste, gelbe, krystallinische, wasserhaltige Verbindung, welche unverändert sublimirt werden kann. Von der flüssigen phosphorigen Säure wird die Jodsäure aufgelöst; beim Erwärmen der Auflösung schlägt sich aber Jod nieder, und es wird eine Verbindung von Jodsäure und Phosphorsäure gebildet.

Mit Borsäure giebt sie eine leicht lösliche Verbindung, die nicht krystallisirbar ist, nach der Abdunstung zur Trockenheit eine weißse Farbe hat, und zu ihrer Zersetzung eine höhere Temperatur, als die Jodsäure allein, erfordert.

Man nimmt jetzt ziemlich allgemein an, dass diese Verbindungen zwischen Jodsäure und anderen Säuren nichts anderes gewesen seien, als Jodsäure, welche wegen Mangel an Lösungswasser ausgefällt worden sei. Inzwischen verdient dies von neuem untersucht zu werden. Davy war ein ausgezeichnete Beobachter, und er giebt an, dass mehrere von diesen Verbindungen gelb seien, und sich sublimiren ließen, was nicht mit der isolirten Jodsäure geschehen kann. Davy's Meinung, dass die Jodsäure, wenn man sie zusammen mit Schwefelsäure in Wasser auflöst, aus dieser Lösung nicht krystallisiren könne, sondern mit der Schwefelsäure verbunden sei, hat sich als nicht richtig herausgestellt. Aber daraus folgt keineswegs, dass nicht krystallisirte und trockene Jodsäure, wenn man sie in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure auflöst, eine Verbindung mit der letztern bilden kann, welche daraus anschieft, und welche beim Erhitzen erst gelb wird und sich dann sublimirt, welche aber durch Wasser zersetzt wird, dadurch, dass eine wasserhaltigere Schwefelsäure das Vereinigungsstreben zur Jodsäure verloren hat.

Wenn die Jodsäure in Pflanzensäuren aufgelöst wird, fangen diese nach einer Weile an, durch sie zerlegt zu werden, indem Kohlensäuregas mit Brausen entweicht und Jod gefällt wird.

Die Jodsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Jod . . . . .	75,96 . . . . .	2
Sauerstoff . . . . .	24,04 . . . . .	5.

Atomgewicht = 2079,5 =  $\text{I}_2\text{O}_5$  oder  $\ddot{\text{I}}$ . Ihre Sättigungscapacität beträgt  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalte oder 4,8. Die Salze derselben werden beim Glühen zersetzt. Die mit feuerbeständigen Alkalien zur Basis geben Sauerstoffgas und Jodür. Die mit alkalischen Erden geben in einer gewissen Temperatur ein basisches überjodsaures Salz und außerdem Jod und Sauerstoffgas. Und die mit anderen Oxyden lassen unter Abgabe von Jod und Sauerstoffgas das Oxyd zurück.

### 3. Die übrigen Verbindungen des Jods mit Sauerstoff. •

Ueber diese sind von Sementini verschiedene Untersuchungen angestellt worden. In dem, was er angegeben hat, scheint etwas Wahres enthalten zu sein, aber es ist nicht so erforscht, dass man sagen könnte, was es eigentlich ist. Nach seiner Angabe soll man eine *jodige Säure* erhalten durch Destillation eines innigen Gemenges von Jod und chlorsaurem Kali. Die übergehende, dunkelgelbe Flüssigkeit, die angebliche jodige Säure, ist aber, wie Wöhler gezeigt hat, nichts anderes, als das schon oben beschriebene Chlorjod, welches in diesem Falle dadurch entsteht, dass sich ein Theil des Jods auf Kosten der Chlorsäure in Jodsäure verwandelt, die mit Kali verbunden in der Retorte bleibt. Später gab Sementini an, dass, wenn ein Gemenge von Jodgas und Sauerstoffgas durch ein schwachglühendes Rohr getrieben werde, sich beide zu einer gelben, weichen, durchsichtigen Substanz vereinigen, die er Jodoxyd nennt. Durch Erhitzen in Sauerstoffgas soll sie dasselbe absorbiren und sich in liquide jodige Säure verwandeln. Später äußert jedoch derselbe, dass zwar auf diese Weise zuweilen jodige Säure erhalten werde, dass aber die so gebildete Substanz gewöhnlich Jodoxyd sei. Zur Darstellung desselben giebt er noch eine andere Methode an, darin bestehend, dass man wasserfreies Bariumsuperoxyd (dessen schon beim Wasserstoffsuperoxyd Erwähnung geschah) mit Jod vermischt und in einer Retorte destillirt. Hierbei geht zuerst

etwas Jod über, und dann kommt ein gelbes Gas, welches sich zu einem bernsteingelben, dickflüssigen Liquidum condensirt, welches zum Abfließen aus dem Retortenhals zuweilen erwärmt werden muss. Selbst mit wasserfreier Baryterde und Jod soll dieselbe Verbindung erhalten werden.

Das Jodoxyd lässt sich nicht mit Jod vermischen; in Alkohol und Wasser ist es mit gelber Farbe löslich. Sowohl Phosphor, als Kalium, damit in Berührung gebracht, entzünden sich damit. Nach Sementini soll sich aus diesem Jodoxyd und Sauerstoffgas unmittelbar jodige Säure bilden lassen. Durch Vereinigung des Jodoxyds mit concentrirter Jodsäure soll eine bernsteingelbe Verbindung erhalten werden, die sich in einer verschlossenen Flasche aufbewahren lässt, von der aber in einem offenen Gefäß das Oxyd abdunstet. Sementini betrachtet sie als jodsaures Jodoxyd. Setzt man zuviel von dem Jodoxyd hinzu, so soll freies Jod abgeschieden werden. Sättigt man das jodsaure Jodoxyd mit Ammoniak, so entsteht ein Salz, welches verschieden sein soll vom jodsauren Ammoniak. — Inglis vermischte das auf die oben angeführte Weise bereitete flüssige Chlorjod mit Jodsäure und destillirte das Gemisch. Dabei ging zuerst ein weißer Rauch über, aus dem sich farblose Flocken absetzten, und darauf folgten gefärbte Dämpfe, die sich zu einem allmählig krystallisirenden Liquidum condensirten. Werden diese Krystalle geschmolzen, so dauert es sehr lange, ehe sie wieder feste Form annehmen. Man sieht, dass in allen diesen Angaben Etwas liegt, was um so mehr erforscht zu werden verdient, als Sauerstoffverbindungen des Jods, die unter der Jodsäure liegen, nothwendig existiren müssen.

In dem Abschnitt von den Salzen werde ich noch ein von Mitscherlich entdecktes Salz anführen, welches derselbe jodigsaures Natron genannt hat, welches aber, im Fall es nicht eher ein Doppelsalz von jodsaurem Natron und Jodnatrium ist, aus denen es sich unmittelbar zusammensetzen, und in die es sich auch wieder zerlegen lässt, eine Verbindung von 1 Aequiv. Jod mit 2 At. Sauerstoff, proportional der Zusammensetzung des Stickoxyds =  $\frac{1}{2}$  sein könnte. Bei der Leichtigkeit, mit der sich die Säuren der Salzbilder in ein Salz einer höheren Säurestufe und in ein Haloidsalz umsetzen, wird es immer

schwierig zu entscheiden, was diese Verbindung ist, so lange ein solcher Oxydationsgrad des Jods nicht isolirt dargestellt worden ist.

## VII. Säuren und Oxyd des Kohlenstoffs.

### 1. Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist sowohl in freiem, gasförmigem, als auch in gebundenem Zustande in der Natur sehr verbreitet. Von den Vulkanen wird sie in großer Menge erzeugt, und selbst nach Jahrtausenden nach dem Verlöschen derselben fährt sie fort, sich in solchen Gegenden aus Spalten zu entbinden. Auch sind die meisten Quellwasser, die in diesen Gegenden entspringen, so wie überhaupt alles in der Tiefe angesammelte Wasser, wo diese Säure durch die Spalten der Berge hervordringen kann, mit derselben imprägnirt. In gebundenem Zustande ist sie ein sehr häufiger Bestandtheil unserer Erde, namentlich in Verbindung mit Kalkerde, welche damit die Gebirge von Urkalkstein, von Uebergangskalk, von Kreide, und die verschiedenen Lager des tertiären Kalksteins überhaupt ausmacht.

Bei gewöhnlichen Temperatur- und Druck-Graden kann die Kohlensäure nicht in flüssiger oder fester Gestalt dargestellt werden, sondern erhält sich stets gasförmig. Da sie auch ein Product des Athmens der Thiere und der meisten Verbrennungen in der Luft ist, so macht dieses Gas auch einen Bestandtheil der Atmosphäre aus, wie schon oben erwähnt wurde.

Bei einem Drucke von 36 Atmosphären und bei 0° Temperatur kann sie, nach Faraday's Versuchen, zu einem farblosen Liquidum condensirt werden. Um liquide Kohlensäure zu erhalten, muss man sich sehr starker Röhren bedienen, welche so gebogen werden, dass man zuerst kohlenensaures Ammoniak und dann concentrirte Schwefelsäure so einbringen kann, dass sie anfangs nicht mit einander in Berührung kommen. Hierauf wird das noch offene Ende der Röhre zugeschmolzen, und nachdem es erkaltet ist, dreht man die Röhre so, dass die Säure auf das Salz hinunterfließt. Wenn die Ein-

wirkung aufgehört hat, so wird das zuletzt zugeschmolzene Ende künstlich abgekühlt, und die Kohlensäure destillirt nun in dasselbe über. Sie gehört zu den am schwersten coërcibeln Gasen, erfordert die grösste Vorsicht und zertrümmert meistens die Röhren. Versucht man, eine Röhre, worin sie condensirt ist, abzubrechen, so zerspringt sie mit Explosion in tausend Stücke.

Brunel machte zuerst den Versuch, vermittelt einer Druckpumpe das Kohlensäuregas zu condensiren, und auf diese Weise die liquide Kohlensäure in einiger Menge darzustellen. Das Gas muss dazu vollkommen frei von atmosphärischer Luft sein, weil eine Einmischung derselben die Condensation bedeutend erschwert. Thilorier construirte später einen Apparat von Gusseisen, so eingerichtet, dass in dem einen Theil desselben das Kohlensäuregas dargestellt, und in einem andern, durch den eigenen Druck des Gases und mit Hülfe von Abkühlung, zum Liquidum condensirt wird. Er ist dabei so eingerichtet, dass daraus die flüssige Säure in andere Gefäße gefüllt werden kann. Hare, befürchtend, dass ein Apparat von Gusseisen durch zu starken Druck explodiren könne, construirte nachher einen andern von Schmiedeeisen, mit dem ein solches Unglück nicht zu befürchten war. In der That geschah es kurze Zeit nachher, als Hare seinen Apparat beschrieben hatte, dass Thilorier's Apparat, nachdem er schon lange Zeit gebraucht worden war, mit außerordentlicher Gewalt zersprengt wurde, und dabei ein hoffnungsvoller junger Chemiker, Osmin Hervey, das Leben verlor.

Durch die von Faraday, Thilorier und Mitchell über die flüssige Kohlensäure angestellten Versuche ist Folgendes darüber ausgemittelt worden:

Sie bildet ein farbloses, klares, leicht flüssiges Liquidum, welches das Licht weniger bricht als Wasser, und welches durch Wärme stärker, als irgend ein anderer bis jetzt bekannt gewordener Körper, und selbst mehr als gasförmige Körper, ausgedehnt wird. Nach Thilorier dehnt es sich in einem extensibeln Gefäße 4, nach Mitchell aber nur 3mal so viel aus als die Luft, beim Erwärmen bis zu einer gleichen Anzahl von Graden. Ihr specifisches Gewicht bei verschiedenen Temperaturgraden wird von Thilorier und Mitchell folgendermaßen angegeben:

		Thilorier.	Mitchell.
Bei	— 20°	specif. Gewicht = 0,90	—
»	0°	» » 0,83	0,93
»	+ 6°,4	» » —	0,8825
»	10°,6	» » —	0,8530
»	20°,3	» » —	0,7385
»	30°,0	» » 0,60	—

Thilorier berechnet, dass der Druck der Kohlensäure für jeden Temperaturgrad um ungefähr einen Atmosphären-  
druck steigt. Bei — 20° entspricht er 26, und bei + 30° =  
76 Atmosphären. Brunel hoffte, diese Eigenschaft der Koh-  
lensäure benutzen zu können, um durch geringe Temperatur-  
Veränderungen eine große mechanische Kraft hervorzubrin-  
gen; aber die wirkende Kraft zeigte sich so sehr viel schwä-  
cher, als sie nach der Berechnung hätte sein müssen, dass sie  
zu solchen Zwecken nicht vortheilhaft anwendbar war.

Die flüssige Kohlensäure löst sich in geringer Menge in  
Wasser, und der ungelöste Theil schwimmt auf der Lösung.  
Sie vermischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether,  
Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl. In Berührung mit Ka-  
lium zersetzt sie sich unter Gasentwicklung, es bildet sich  
kohlen-saures Kali, und das sich entwickelnde Gas ist Kohlen-  
oxydgas.

Thilorier machte 1835 die Entdeckung, dass die flüs-  
sige Kohlensäure durch die Kälte, welche durch ihre Verdun-  
stung unter dem gewöhnlichen Luftdruck entsteht, so abgekühlt  
wird, dass sie feste Form annimmt. Lässt man flüssige Koh-  
lensäure in einem sehr feinen Strahl in eine trockene Flasche  
oder in einen Glaskolben ausströmen, so erfüllen sich diese  
augenblicklich mit einem dichten weissen Rauch, aus dem sich  
weiße Flocken niederschlagen, die sich theils auf der Innen-  
seite des Glases anlegen, theils auf den Boden niederfallen.  
Was sich an dem Glase befestigt hat, sitzt so fest, dass es  
kaum davon abzulösen ist. Sie bildet nun ein weisses volumi-  
nöses Pulver, ähnlich der Magnesia alba, welches sich leicht  
bis auf die Hälfte zusammendrücken lässt, und dann wie zu-  
sammengeballter Schnee aussieht. In dieser Form verflüchtigt  
sie sich nicht so augenblicklich, als wenn sie flüssig ist. Mit-  
chell giebt an, dass bei einer Lufttemperatur zwischen + 24°

und + 25° 3½ Stunde darauf hingehen, ehe sich eine Portion von 346 Gram fester und stark zusammengedrückter Kohlensäure vollkommen verflüchtigt hat. Die nicht zusammengedrückte Säure verdunstet rascher, und die Verdunstung geschieht außerdem langsamer, wenn man die Säure in Baumwolle legt, welche den Luftzug um sie herum verhindert.

Mitchell brachte die flüssige Säure in ein starkes und mit einem Hahn versehenes Glasrohr, und stellte dasselbe in Schnee. Beim Oeffnen des Hahns kam die Säure in heftiges Sieden, aber sie erstarrte dann bald darin zu einer weissen porösen Masse. Wurde das Rohr ungeöffnet in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether abgekühlt, so erstarrte das Liquidum darin. Der zunächst erstarrende Theil sank in dem noch flüssigen unter, und nachdem alles erstarrt war, bildete es eine weisse und dichte, aber nicht im geringsten krystallinische Masse.

Mitchell hat den Schmelzpunkt der Kohlensäure zu — 65° bestimmt. Thilorier giebt an, dass der Kältegrad, welcher durch die feste Kohlensäure hervorgebracht werden kann, bis zu — 95° bis — 98° geht. Pouillet suchte ihn zu bestimmen sowohl durch thermomagnetische Versuche, als auch durch Luftthermometer, deren Kugeln theils von Glas, theils von Platin waren. Die Versuche gaben sehr gut übereinstimmende Resultate, aber er fand die Temperatur nicht niedriger, als — 78° 9. Mitchell fand sie bei einer Lufttemperatur von + 30° = — 89° und im luftleeren Raume — 93½.

Thilorier fand, dass die Vermischung der festen Kohlensäure mit wasserfreiem Aether, in welchem sich erstere bei dieser niedrigen Temperatur nur in geringer Menge auflöst, ihre gar zu rasche Verdunstung verhindert, ohne dadurch den Abkühlungsgrad bemerkbar zu vermindern. Er wendet ein breiförmiges Gemenge von beiden an, in welches der abzukühlende Gegenstand eingesenkt wird. Sowohl Thilorier als auch Mitchell fanden, dass die Abkühlung darin bis zu — 98° 1/3 geht. Durch Vermischung von wasserfreiem Alkohol und fester Kohlensäure erhielt Mitchell nur — 81° in der Luft, und — 93½ im luftleeren Raume. Inzwischen ist zu bemerken, dass alle Bestimmungen von so niedrigen Temperaturen unsicher ausfallen müssen, weil unsere Thermometer, wie sie gewöhnlich gemacht werden, dazu nicht angewendet werden



können. In Rücksicht auf die Zuverlässigkeit der angewandten Wärmemessungs-Instrumente dürften wohl die von Pouillet das meiste Vertrauen verdienen.

Um gasförmige Kohlensäure zu erhalten, zersetzt man kohlensaure Kalkerde mittelst verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Die erstere Methode ist die wohlfeilste; da aber die entstehende schwefelsaure Kalkerde unlöslich ist, so ist ein, weiter unten beschriebener, besonderer Apparat zum Umrühren des Gemisches erforderlich. Die Anwendung der Salpetersäure ist viel bequemer; man bedient sich dazu desselben Apparats, wie zur Entwicklung des Wasserstoffgases. In die Flasche bringt man kohlensauren Kalk in Stücken (Marmor- oder Kreide-Stücke), gießt Wasser darauf, und fügt alsdann nach und nach die Salpetersäure hinzu, so oft sich jedesmal die Gasentwicklung zu vermindern anfängt. Auch kann man verdünnte Chlorwasserstoffsäure anwenden. Die Salpetersäure muss zuvor durch Kochen von salpetriger Säure befreit gewesen sein, welche sonst das Kohlensäuregas verunreinigen würde. Eine ähnliche Verunreinigung entsteht bei Anwendung einer zu concentrirten Chlorwasserstoffsäure. Kreide und überhaupt die secundären Kalksteinarten liefern stets ein Kohlensäuregas, welches einen fremden Geruch besitzt. Nur aus Urkalk und Marmor ist man sicher, ein völlig reines Gas zu bekommen.

Da das Kohlensäuregas in Wasser löslich ist, so muss es, wenn man nichts davon verlieren will, über Quecksilber aufgefangen werden. Da sich inzwischen das Wasser, worüber man das Gas auffängt, bald mit demselben gesättigt hat, so lässt es sich alsdann eben so gut, als über Quecksilber, über solchem Wasser aufsammeln.

Das Kohlensäuregas ist farblos; es ist beträchtlich schwerer, als die atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht beträgt nach meiner und Dulong's Wägung 1,524, nach Fab. Wrede's 1,5201, nach de Saussure's 1,5269, und nach Biot's 1,51961. Seine absolute Strahlenbrechung ist = 0,000899573, und die relative = 1,00476. Seine specifische Wärme beträgt 1,2583; mit einem gleichen Gewichte Luft verglichen: 0,828, und mit gleichem Gewichte Wasser: 0,221.

Das Kohlensäuregas hat einen säuerlichen Geruch, gerade wie gährendes Bier, aus welchem es sich in großer Menge entwickelt, einen säuerlichen und etwas zusammenziehenden

Geschmack, und röthet die blaue Farbe des Lackmus; doch verschwindet diese Röthe wieder, so wie das Gas verfliehet. Es verlöscht das Feuer und erstickt die Thiere. Weil es schwerer als die Luft ist, kann man Kohlensäuregas aus einem Gefäß mit weiter Oeffnung in ein anderes füllen. Sperrt man ein kleines Thier, z. B. eine Maus, in ein gläsernes Gefäß, und gießt aus einem andern Gefäß Kohlensäuregas hinein, so erstickt das Thier von dem herabfließenden Gase und stirbt unter Zuckungen; oder wenn man es über ein brennendes Licht gießt, so verlöscht dieses, so dass der Docht völlig zu glühen aufhört. — Man darf sich indessen nicht vorstellen, dass das Kohlensäuregas bei diesen Versuchen wie Wasser in Oel fällt; vielmehr vermengt es sich sehr schnell mit der Luft, so dass der Versuch gänzlich misslingt, wenn man es aus einer Flasche oder Bouteille herausgießt. Es findet sich an manchen Orten in unterirdischen Höhlen, und dringt bisweilen in Grubenbauen hervor, wo es die Arbeiter tödtet und ihre Lichter auslöscht. Dessenungeachtet kann die atmosphärische Luft bis zu  $\frac{1}{20}$  ihres Volumens Kohlensäuregas enthalten, ohne schädlich zu werden, und man will eine solche Luft sogar bisweilen in der Lungensucht für zuträglich gefunden haben.

In der Glühhitze wird das Kohlensäuregas sowohl von Kohle, als von anderen brennbaren Körpern in Kohlenoxydgas verwandelt. Leitet man elektrische Funken durch das Kohlensäuregas, so wird sein Volumen vergrößert, und das Gas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas zerlegt; doch geht dies nur bis zu einem gewissen Grade. Lässt man nun die unzerlegt gebliebene Kohlensäure von Kalkwasser einsaugen, und leitet sodann einen elektrischen Funken durch den Rückstand, so verbrennt dieser mit Explosion, und es wird von neuer Kohlensäure gebildet. Leitet man Dämpfe von Phosphor durch glühenden kohlensauren Kalk, so wird die Kohlensäure zerlegt; der Phosphor verbindet sich mit ihrem Sauerstoffe zu Phosphorsäure, und die Kohle wird reducirt und bleibt in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück, sobald der phosphorsaure Kalk aufgelöst wird. Kalium bis zum Schmelzen in Kohlensäuregas erhitzt, entzündet sich darin und verbrennt auf Kosten seines Sauerstoffs zu Kaliumoxyd, unter Abscheidung von schwarzer Kohle, die bei der Auflösung des erstern in Wasser zurückbleibt. Legt man in ein an einem Ende zuge-

blasenes Glasrohr eine kleine Kugel von wohl gereinigtem Kalium, bedeckt dieselbe mit feinem Pulver von wasserfreiem kohlen-sauren Kali oder Natron, und erhitzt dann dieses Ende in der Flamme einer Spirituslampe, so oxydirt sich das Kalium auf Kosten der Kohlensäure ohne Feuererscheinung, und die Masse wird schwarz. Löst man dann nach dem Erkalten des Rohrs das Alkali in Wasser auf, so bleibt die Kohle zurück und kann auf einem Filtrum gesammelt werden.

Wegen ihrer Flüchtigkeit und ihres schwächeren Vereinigungsstrebens wird die Kohlensäure von den meisten anderen Säuren ausgetrieben. Sie entweicht dabei in Gasgestalt, und wenn sie aus einer Flüssigkeit ausgetrieben wird, so entsteht durch die unendlich vielen kleinen Luftblasen, welche aufsteigen und auf der Oberfläche zerspringen, ein Aufbrausen. Geschieht die Entwicklung des kohlen-sauren Gases langsam und an freier Luft, so dunstet es ohne Brausen von der Oberfläche ab. Das stärkste Brausen geht übrigens immer von den Wänden des Gefäßes, oder von festen, besonders fein zertheilten und eckigen Körpern aus, die sich in der Flüssigkeit befinden, und überhaupt wird es durch Umrühren und Schütteln vermehrt, und es findet in diesem Falle ganz dasselbe statt, was ich zuvor beim Kochen über das leichtere Entweichen des Wassergases, in Berührung mit fremden und vorzüglich mit pulverförmigen Körpern, anführte.

Das Kohlensäuregas wird vom Wasser bis zum 1,06fachen vom Volumen des letztern aufgenommen, allein dasselbe Volumen kann bei niedriger Temperatur und bei vermehrtem Drucke eine weit größere Menge Kohlensäure enthalten, als bei der gewöhnlichen Mitteltemperatur der Luft und bei mittlerem Barometerstande, und daher kann man das Wasser mit seinem 2- und 3fachen Volumen an Kohlensäuregas verbinden, wenn es bei  $+ 16^{\circ}$  und 25 Zoll Barometerhöhe gemessen ist. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass dies nicht für alle Druckgrade gültig ist, so dass z. B. bei 21 Atmosphären-Druck das Wasser nicht 21,2 mal so viel Kohlensäuregas, gemessen unter dem gewöhnlichen Druck, als sein Volum beträgt, aufnehmen würde; denn die größere Löslichkeit der Gase in Wasser durch höhern Druck nimmt allmählig ab und erreicht bald ihre Grenze. Bei 7 Atmosphären-Druck enthält das Wasser, nach Couërbe nur sein 5faches Volum Kohlensäure von gewöhnlichem Druck,

und ein darüber vermehrter Druck bringt dann allmählig immer weniger davon in das Wasser. Wir haben gesehen, dass die Kohlensäure bei dem Druck, unter welchem sie flüssig ist, sich nicht nach allen Verhältnissen in Wasser löst.

Das Wasser lässt sich mit Kohlensäuregas, in einem von J. G. Gahn erfundenen Apparat, auf folgende Weise verbinden. Auf eine 200 bis 300 Cubikzoll fassende Flasche mit zwei Oeffnungen (Fig. 2. Taf. II.), wovon die eine a b etwas weit sein muss, wird ein Trichter (Fig. 3.) hineingesteckt, und mittelst eines Kautschuckbeutels daran befestigt, welcher unten abgeschnitten und luftdicht an den Hals der Flasche angebunden, oben aber mit seiner kleinern, flaschenähnlichen Oeffnung in einer schmalen Verengung unterhalb des Trichters festgebunden wird. In die andere Oeffnung wird ein guter Kork eingesetzt, in welchen man vorher ein gekrümmtes Glasrohr eingepasst hat. Das Ganze ist angeordnet, wie Fig. 4. es zeigt. Diese Röhre wird aus zwei oder mehreren anderen zusammengesetzt, und zwar mittelst kleiner Kautschuckbeutel, die an beiden Enden offen sind, und worin die Röhren eingeschoben und luftdicht festgebunden werden. In den Trichter wird ein haltbares hölzernes Stäbchen hineingesteckt, welches bis auf den Boden der Flasche reicht. Dieser Apparat dient zur Entwicklung der Säure.

Mit dem Wasser wird sie in einem kupfernen Kessel (Fig. 5 A.) verbunden, welcher inwendig gut verzinkt sein muss. Im Boden dieses Kessels ist ein Loch, in welches eine kupferne Hülse, B, von 6 bis 8 Linien Durchmesser und 2 Zoll Länge, eingelöthet wird. In diese Hülse wird ein guter Kork eingepasst, der erst in geschmolzenes Wachs eingetaucht und dann mit einem Schlägel hinein getrieben wird. In den Kork macht man vorher ein Loch, durch welches man den Schaft einer eisernen Gabel (Fig. 6.) durchsteckt, der mit etwas Talg eingeschmiert werden und streng hineingehen muss, so dass er vollkommen wasserdicht schließt. Auf die Zinken der Gabel a b, die sich im Kessel befinden, wird eine Schwinge e von verzinntem Kupferblech aufgesetzt. Bei d wird eine kleine Metallscheibe angesteckt, die unten aufserhalb des Kessels zu stehen kommt und durch eine kleine Schraubenmutter festgehalten wird. Dies alles wird wie in Fig. 5 zusammengesetzt.

Der Kessel wird auf ein hölzernes Gestelle (Fig. 7. dddd)

gesetzt, auf welchem man mit Hülfe einer Schnur, die um ein großes Rad (ccc) geführt wird, die kleine Scheibe f unter dem Boden des Kessels so in Bewegung setzen kann, dass die Schwinge im Kessel mit Heftigkeit umgedreht wird. Bei a a sind Bänder angebracht, damit der Apparat, wenn er nicht gebraucht wird, zusammengelegt werden kann und weniger Platz einnimmt. Bei b ist eine Schraube, mittelst deren man das große Rad dem Kessel nähern oder es von ihm entfernen, und dadurch die Schnur anspannen oder schlaffer machen kann. Fig. 5 C stellt eine Glocke von verzinnem Kupferblech\*) vor, die gleiche Höhe mit dem Kessel, aber einen etwas geringern Durchmesser hat, damit man sie in denselben hineinlassen kann. Ihr Boden ist in a b, und bei d e ist sie offen. Sie muss so eingepasst werden, dass beim Einsetzen derselben in den Kessel ihr Boden a b eine oder ein paar Linien unter die Oberfläche des Wassers zu stehen kommt. Der obere Kranz der Glocke, a f c b, dient theils zur Unterstützung des gebogenen Rohrs c b, durch welches das Gas unter die Glocke geleitet werden soll, und welches sonst leicht abgebrochen werden könnte, und auch um zu verhindern, dass das Wasser, indem die Glocke beim Umschwingen des Wassers tiefer in dasselbe hineinreicht, nicht über den Boden der Glocke fliesse, und, durch Berührung einer großen Wasserfläche mit der Luft, wieder einen Theil seines aufgenommenen kohlensauren Gases verliere.

Soll nun Wasser mit kohlensaurem Gase verbunden werden, so gießt man so viel, mit  $\frac{1}{6}$  seines Gewichts zerstose-nem Eise gemengtes Wasser in den Kessel, bis es den cylindrischen Theil desselben füllt. Hierauf wird die Glocke so in den Kessel eingesenkt, dass sie völlig vom Wasser angefüllt wird. Die Gasentwickelungsflasche Fig. 2 füllt man zum vierten Theil mit fein gepulvertem Bergkalk oder Marmor, und gießt durch den Trichter Schwefelsäure darauf, welche vorher mit 6- bis 8mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Die Schwefelsäure verbindet sich dabei mit der Kalkerde zu Gyps und treibt die Kohlensäure aus, welche mit Brausen in Gasgestalt fortgeht. Das Gas, welches zuerst entwickelt wird, führt

\*) Sie kann auch aus verzinnem Eisenblech bestehen; doch erhält man dann niemals ein vollkommen eisenfreies kohlensaures Wasser.

die atmosphärische Luft der Flasche mit sich und wird nicht aufgefangen; dann aber wird das freie Ende des Ableitungsrohres mittelst eines Korks in der Oeffnung des Rohres ob an der Glocke Fig. 5 C auf dieselbe Weise, wie an der Flasche, befestigt. Die Schwefelsäure wird dann in kleinen Portionen durch den Trichter zugesetzt (aus welchem kein Gas entweichen kann, weil seine untere Oeffnung am Boden der Flasche durch die flüssige Masse bedeckt ist) und dabei das Gemenge mit Hülfe des Holzstäbchens und des beweglichen Trichters fleissig umgerührt, damit die Säure gleichförmig auf den kohlensauren Kalk wirken kann. Es ist gut, das Kohlensäuregas durch eine besondere, mit Wasser gefüllte Mittelflasche streichen zu lassen, worin das Wasser die Theile von Schwefelsäure und Gyps zurückbehält, welche beim Aufbrausen mit dem Kohlensäuregas mechanisch aus der Entwicklungsflasche mit fortgerissen werden, und worauf also das Gas reiner in die Glocke gelangt. In dem Masse, wie das Gas sich entwickelt, steigt die Glocke in die Höhe, und sobald sie sich so weit erhoben hat, dass ihr unterer Rand nur etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll noch unter dem Wasser steht, fängt man an, das Rad zu drehen, wodurch die Schwinge im Kessel in Bewegung gesetzt und das Wasser so umgerührt wird, dass es der Berührung des Gases stets eine neue Oberfläche darbietet. Das Eis kühlt dasselbe bis  $0^{\circ}$ , oder einige Grad darüber, ab, vermindert dadurch das Volumen des im Wasser aufgenommenen Gases und bewirkt daher, dass das Wasser eine grössere Menge Kohlensäure aufnehmen kann. Während des Umdrehens sinkt die Glocke, theils durch die Absorption des Gases, theils durch die Centralbewegung des Wassers, wodurch dieses nach dem obern Rande des Kessels getrieben wird, daher dieser auch, wie Fig. 5 A zeigt, eingebogen sein muss, um dem Ueberlaufen des Wassers vorzubeugen.

Ein Hebel mit einer Schnur, welche an der Glocke C befestigt ist, dient dazu, theils die Glocke zurückzuhalten und dadurch das Uebertreten des Wassers über die Seitenwände während des Drehens zu verhindern, theils die Glocke bei ihrem Aufsteigen während der Gasentwicklung aufrecht zu erhalten, zu welchem Behufe der Hebel am andern Ende auch mit einem kleinen Gewichte versehen wird. Sinkt die Glocke nicht mehr, so hört man auf zu drehen und lässt die unein-

gesaugt zurückgebliebene Luft heraus, die aus Kohlensäuregas und atmosphärischer Luft, welche aus dem Wasser und Apparate herrührt, besteht.

Hierauf wird mehr Gas durch Schwefelsäure entwickelt, die Glocke von neuem emporgetrieben, und das Wasser in Bewegung gesetzt, und dies alles 4- bis 5 mal wiederholt, jedesmal aber die nicht eingesogene Luft sorgfältig herausgelassen. Wenn endlich nach langem Drehen die Glocke nicht mehr sinken will und noch zur Hälfte oder  $\frac{2}{3}$  mit Gas gefüllt ist, so ist das Wasser gesättigt und enthält, wenn alle Fugen luftdicht verschlossen waren \*), und die Operation mit gehöriger Umsicht bewerkstelligt wurde, ein gleiches Volumen Gas, sowohl beim Frostpunkte, als bei dem Wärmegrade gemessen, welchen das Wasser angenommen hat. Das Wasser wird nun auf kalte Flaschen gefüllt, die, wenn man das Wasser mit seinem vollen Gasgehalte haben will, vorher mit kohlensaurem Gase gefüllt werden müssen, weil sonst beim Einfüllen ein Theil davon verdunstet. Dies ist indessen so unbedeutend, dass man keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht, wenn die Bereitung im Großen geschieht. Beim Abzapfen des Wassers aus dem Apparate auf Bouteillen muss man sich eines etwas weiten Hahnes bedienen, damit das Wasser schnell auslaufe, und er muss zugleich so verlängert sein, dass er bis auf den Boden der Bouteillen reiche, weil man dadurch dem durch die heftige Bewegung des Wassers entstehenden Verluste an Gas zuvorkommen kann, welcher nothwendig eintritt, wenn man das Wasser längs der innern Seite der Bouteillen rinnen oder in einem Strahle mitten auf den Boden derselben stürzen lässt. — Uebrigens verweise ich hierbei auf die, über die Mischung der Gase mit Wasser S. 438 vorgetragenen Lehrsätze, aus welchen man die Nothwendigkeit ersehen wird, dass das Koh-

\*) Wenn die Fugen nicht dicht schliessen, so dringt während des Umdrehens der Schwinge Luft ein, darum, weil das Kohlensäuregas in der Glocke verdünnt ist, indem man dieselbe, um das Herauswerfen des Wassers durch die Centrifugal-Bewegung zu verhüten, emporhält. Aber sobald das Kohlensäuregas mit Luft vermischt ist, kann das Wasser nie völlig mit Kohlensäure gesättigt werden, obgleich die Glocke während der Bewegung des Wassers nicht weiter sinkt. Auch durch den Trichter kann auf diese Weise Luft eingesogen werden, wenn das in der Flasche enthaltene Gypsgemenge zu dünn ist.

lensäuregas, hauptsächlich bei den letzten Umdrehungen, vollkommen rein sein muss.

Das mit Kohlensäuregas gesättigte Wasser hat einen angenehmen, stechenden und schwach säuerlichen Geschmack, röthet das Lackmuspapier, fällt das Kalkwasser, und giebt alle seine Kohlensäure beim Kochen oder unter der Luftpumpe wieder von sich. Sein specifisches Gewicht ist 1,0015. Man nennt es gewöhnlich kohlensaures Wasser. Ein solches bei 0° bereitetes Wasser, welches in einer gut verkorkten Flasche bis zu + 10° erwärmt wird, giebt beim Oeffnen des Korks einen Theil seiner Kohlensäure mit Aufbrausen von sich. Lässt man es gefrieren, so wird die Kohlensäure in dem nicht gefrorenen Theile concentrirt, bis endlich auch dieser gefriert, wo sie dann in Gasgestalt entweicht und das Gefäß zersprengt. Ein schwach kohlensaures Wasser kann gefrieren und sein Kohlensäuregas behalten, wenn das Gefäß aushält. Verschiedene Metalle, besonders das Eisen, werden im kohlensauren Wasser, auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser, in geringer Menge aufgelöst.

Das mit Kohlensäuregas gesättigte Wasser ist zum Trinken angenehmer und löscht den Durst besser, als reines Wasser. Auch wird es zu diesem Zwecke künstlich bereitet und als Getränk verkauft, ganz besonders in England. Bramah hat eine eigene Druckpumpe erfunden, wodurch er vermittelt eines starken Druckes das Wasser mit seinem mehrfachen Volumen Kohlensäuregas imprägniren kann, und vermittelt einer besondern Verkorkungs-Einrichtung bewirkt er, dass sich dasselbe auch während des Füllens auf Flaschen und der Verkorkung derselben so reich an Gas erhält. Beim Oeffnen einer solchen Flasche wird ein Theil des Gases unter gelinder Explosion ausgestoßen, und während dieses Aufbrausens wird das Wasser getrunken.

In mehreren Ländern Europa's, vorzüglich in Deutschland, kommen natürliche kohlensaure Wasser vor, die außerdem kohlensaures Alkali, kohlensaure Erden, kohlensaures Eisen- oder Manganoxydul, und mehrere andere fremde Salze enthalten. Solche Quellwasser findet man zu Pyrmont, Fachingen, Selters und, wie oben bemerkt worden ist, auf mehreren solchen Stellen, wo Ueberreste von alten verloschenen Vulkanen sich befinden. Wenn man zu dem künstlich bereiteten



kohlensauren Wasser die Salze, die in jenen natürlichen enthalten sind, in gleichen Verhältnissen zusetzt, so erhält man künstliche Mineralwasser, die an Güte und Heilkraft den natürlichen vollkommen gleich kommen. Die natürlichen kohlensauren Wasser behalten in offenen Gefäßen ihren Kohlensäuregehalt viel länger, als die mit der Bramah'schen Druckpumpe künstlich bereiteten, von welchen das Gas nach wenigen Minuten fast ganz abgedunstet ist. Dies hat zu dem Schlusse Veranlassung gegeben, dass die in dem Innern der Erde zwischen Kohlensäure und Wasser vor sich gehende Vereinigung eine viel innigere sei, als sich durch Kunst, selbst mit Hülfe des stärksten Drucks, bewirken lasse; ein Grund, auf welchen oft vorurtheilsvolle Aerzte ihre Behauptung zu stützen suchen, dass die kohlensäurehaltigen Quellwasser eine viel größere Heilkraft besäßen, als die künstlich bereiteten Mineralwasser. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist indessen eine ganz andere. Das vermittelst Bramah's Apparat in das Wasser eingepresste Kohlensäuregas ist, in Folge der bei dieser Bereitungsmethode angewandten geringern Sorgfalt, mit sehr viel atmosphärischer Luft vermischt, welche mit dem Kohlensäuregas in das Wasser eingepresst wird, und in welcher nun, indem sie bei Aufhörung des Drucks entweicht, das Kohlensäuregas sogleich abdunstet, gerade so, wie wenn das Wasser mit einer einzigen, weit weniger als das Kohlensäuregas löslichen Gasart imprägnirt gewesen wäre, wie ich schon bei Abhandlung der Löslichkeit der Gase in Wasser gezeigt habe. In dem Gahn'schen Apparat dagegen bleibt das Kohlensäuregas fast ganz von atmosphärischer Luft befreit, und die darin bereiteten Wasser behalten ihren Gasgehalt eben so lange, wie die natürlichen. Dasselbe wird ohne allen Zweifel auch mit den in Bramah's Apparat bereiteten der Fall sein, sobald man dabei ein luftfreies Kohlensäuregas einpresst.

Geistige Getränke, die beim Ausgießen schäumen, enthalten Kohlensäure, welche mit langsamem Aufbrausen entweicht. Von dieser Art sind Bouteillenbier, Ale, der Champagnerwein u. m. a. In diesen ist die Kohlensäure durch Gährung gebildet worden und wird durch die verkorkte Flasche in der Flüssigkeit zurückgehalten. Diese Getränke brausen und schäumen noch stärker, wenn man sie mit Zucker mengt, und dies rührt theils von der Luft her, welche in den Zwi-

schenräumen des Zuckers enthalten ist, und worin die Kohlensäure abdunstet, theils von der Neigung des Gases, auf der Oberfläche eingelegter fester Körper ihre Gasgestalt wieder anzunehmen.

Das Aufbrausen, welches durch das Entweichen der Kohlensäure verursacht wird, wurde von den Alten Effervescencia genannt, und unter die wichtigsten Erscheinungen gerechnet. Black zeigte, dass es von der Entwicklung einer Luftart herrühre, welche er fixe Luft nannte, weil er fand, dass sie in verschiedenen Körpern in fester Gestalt vorhanden sei. Bergman bewies, dass diese Luft eine gasförmige Säure sei, und gab ihr den Namen Luftsäure. Er erfand die Art und Weise, sie mit dem Wasser zu verbinden, und bestimmte größtentheils ihr Verhalten zu den Alkalien, Erden und Metallen.

Die Kohlensäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	27,3045 . . .	1
Sauerstoff . . .	72,6955 . . .	2.

Atomgewicht =  $275,12 = \text{CO}^2$  oder  $\text{C}$ . Ihre Sättigungscapazität ist die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalte =  $36,348$ . Sie ist eine sehr schwache Säure, welche durch die meisten anderen Säuren gasförmig ausgetrieben wird. Ihre Salze mit alkalischer Basis, sowohl die neutralen, als die mit Säure übersättigten, schmecken und reagiren alkalisch. In Gasform besteht die Kohlensäure aus 1 Vol. Kohlenstoffgas und 2 Vol. Sauerstoffgas, condensirt von 3 zu 2 Vol.

Dumas und mit ihm einige andere französische Chemiker nehmen das Atomgewicht des Kohlenstoffs nur halb so groß an, als es im Vorhergehenden angegeben ist, und betrachten die Kohlensäure zusammengesetzt aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff, und in Gasform aus 1 Vol. Kohlenstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, condensirt von 2 zu 1 Vol. Nach ihrer Ansicht bestehen die neutralen kohlen-sauren Salze aus 1 Atom Basis und 2 Atomen Säure, so dass sie also eine Ausnahme von allen anderen machen. Diese Annahme gründete sich ursprünglich auf einige von ihnen angestellte Analysen organischer Körper, die so ausfielen, dass die Anzahl von Kohlenstoffatomen in den untersuchten Körpern mit  $\frac{1}{2}$  Atom endigte. Durch die Reduction des Atomgewichts vom Kohlen-

stoff auf die Hälfte bekam man ganze Kohlenstoffatome, wodurch die fehlerhaften Analysen den Anschein der Richtigkeit bekamen. Diese Analysen sind seitdem berichtigt worden, und dabei hat es sich gezeigt, dass das halbe Atom in einem begangenen Fehler seinen Grund hatte; aber die auf den Fehler gegründete Ansicht wurde beibehalten.

*Kohlen-Aci-Chlorid* oder *kohlensaures Kohlensuperchlorid*. Gleichwie sich Schwefelsäure und Phosphorsäure mit dem Superchlorid des Radicals verbinden können, so ist auch dieses mit der Kohlensäure der Fall. Diese Verbindung wurde 1817 von John Davy entdeckt, der sie Phosgen nannte (von  $\phi\omega\sigma$ , Licht, und  $\gamma\epsilon\rho\nu\acute{\alpha}\omega$ , ich bilde), aus dem Grunde, weil sie entsteht, wenn man Chlorgas und Kohlenoxyd dem directen Sonnenlichte aussetzt. Dieser nicht gut gewählte Name wurde nachher in *Chlorkohlenoxyd* umgeändert, weil man vermuthete, dass die Verbindung aus Kohlenoxyd und Chlor zusammengesetzt sei. Es war nämlich nicht möglich, sich eine Vorstellung von einer andern rationellen Zusammensetzung dieses Körpers zu machen, so lange noch nicht andere Verbindungen von Säuren mit Superchloriden bekannt waren.

Zur Darstellung dieses Gases bedient man sich einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel, an der man auswendig zwei gegenüberstehende Zeichen gemacht hat, die eine genaue Theilung des Inhalts der Flasche in zwei Hälften angeben. Diese Flasche wird mit Quecksilber gefüllt und in einem Quecksilberapparate umgekehrt. Dann leitet man Kohlenoxydgas in dieselbe, bis es die Flasche zur Hälfte oder bis an die Zeichen gefüllt hat, wenn man sie in das Quecksilber so tief einsetzt, dass dasselbe auswendig und inwendig gleich hoch steht. Dann hat man eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche zur Hand, aus der man schnell die andere Hälfte der Flasche, welche das Kohlenoxydgas enthält, anfüllt, worauf man die Flasche mit ihrem Stöpsel, dessen oberes Drittheil mit Talg bestrichen ist, luftdicht verschließt und in das unmittelbare Sonnenlicht stellt. Sobald man dann sieht, dass die Farbe des Chlorgases verschwunden ist, wird die Flasche unter Quecksilber geöffnet, worauf sie sich damit genau bis an die Zeichen füllt, wenn dasselbe auswendig und inwendig gleich hoch steht, woraus man erkennt, dass das neue farblose Gas aus 1 Vol. Kohlenoxydgas und 1 Vol. Chlorgas besteht, condensirt

zu 1 Vol. Sollte dabei ein wenig Chlorgas im Ueberschuss hinzugekommen sein, so wird dieses in kurzer Zeit von dem Quecksilber absorbirt.

Diese Verbindung ist ein farbloses Gas, welches einen scharfen, eigenthümlichen Geruch besitzt, und Augen, Nase und Athmungswerkzeuge stark reizt. Sein durch Versuche gefundenes specifisches Gewicht ist = 3,406. Es kann von wasserfreiem Alkohol unverändert absorbirt werden, worauf derselbe den Geruch desselben annimmt; aber durch Wasser und durch alle unorganischen oxydirten Körper wird es zersetzt. Es verändert sich nicht durch elektrische Funken, auch nicht, wenn man es vorher mit Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas vermengt hat. Bringt man das Gas mit dem Pulver von Metallen, selbst von solchen, die kein großes Vereinigungsstreben besitzen, wie z. B. Antimon oder Arsenik, in Berührung, so verbindet sich das Metall mit Chlor, und das Gas wird wieder in Kohlenoxydgas zurückgeführt. Mengt man es mit seinem 4fachen Volum Ammoniakgas, so condensirt es sich damit zu einem weissen, nicht krystallisirten Körper, der von einer Stelle zur andern unverändert sublimirt werden kann. Setzt man zu diesem Körper ein wenig Wasser, so entwickelt sich daraus die Hälfte des Ammoniaks und das Wasser löst Chlorammonium und kohlen-saures Ammoniumoxyd auf, in dem Verhältnisse von 1 At. des erstern und 1 At. des letztern. Durch Wasser wird das Gas auf die Weise zersetzt, dass Kohlensäure frei wird, und das Wasser Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) aufnimmt. Hierbei entstehen 2 At. Kohlensäure und 2 Aequiv. Chlorwasserstoffsäure. Lässt man das Gas mit einem Oxyd, einer Erde, einem Alkali, in Berührung kommen, so wird es davon absorbirt und man erhält ein Gemenge von 2 At. Chlor und 2 At. kohlen-saurem Salz.

Dieser Körper besteht aus einer Verbindung von 1 At. Kohlenstoff, 1 At. Sauerstoff und 1 Aequiv. Chlor. Da sich das Chlor nicht unmittelbar mit Oxyden vereinigt, so muss darin der Kohlenstoff zwischen dem Sauerstoff und dem Chlor getheilt sein. Besteht er dann aus 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Sauerstoff und 2 Aequiv. Chlor, so haben wir 1 At. Kohlenstoff, verbunden mit 2 At. Sauerstoff zu Kohlensäure und 1 At. Kohlenstoff, verbunden mit 2 Aequiv. Chlor zu Kohlensuperchlorid, und der gasförmige Körper ist eine Verbindung von

1 At. Kohlensäure mit 1 At. Kohlensuperchlorid. Daraus ergeben sich folgende Zahlenresultate:

Procente. Atome.		Procente. Atome.	
Kohlenstoff	12,16    2	Kohlensäure . . . . .	22,29    1
Chlor . . . . .	71,65    4	Kohlensuperchlorid . . . . .	77,71    1.
Sauerstoff	16,19    2		

Atomgewicht = 1235,54 =  $CCl_2 + \bar{C}$ . In Gasform besteht er aus 1 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Kohlensuperchloridgas, ohne Condensation, deren vereinigt specifiſches Gewicht = 6,816 ist, wovon die Hälfte 3,408 oder das durch Versuche gefundene specifiſche Gewicht ist. Die Erklärung der Zersetzung des Gases durch Wasser und durch Oxyde ist hienach leicht einzusehen. Das Chlor vereinigt sich mit dem Wasserstoff des Wassers oder mit dem Metall des Oxyds zu 2 At. Chlorür, und der damit verbundene Kohlenstoff vereinigt sich mit dem Sauerstoff des Wassers oder des Oxyds zu 1 At. Kohlensäure, die mit der schon in dem Gase enthaltenen 2 At. ausmacht. 1 At. Gas bringt also mit Oxyden 2 At. Chlorür und 2 At. kohlenſaures Salz hervor. Wenn Metalle aus dem Gase das Chlor ausziehen, so vereinigt sich das damit verbundene Kohlenstoffatom in statu nascenti mit der Kohlensäure zu 2 At. Kohlenoxydgas.

*Kohlen-Aci-Trichlorid* ist von Regnault entdeckt worden. Es wird erhalten, wenn man Formyl-Aci-Bichlorid, einen flüssigen Körper, der weiter unten bei Abhandlung der Formylsäure betrachtet werden soll, in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgase zuerst dem Tageslichte und nachher dem unmittelbaren Sonnenlichte ansetzt, so lange als noch Chlorgas absorhirt wird. Das Radical der Formylsäure besteht aus 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff. Das Chlor vereinigt sich mit diesem Wasserstoff zu Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, die sich gasförmig entwickelt, bis nur noch Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor übrig sind. Von 2 At. Formyl-Aci-Bichlorid, aus denen auf diese Weise 12 At. Wasserstoff aus- und dafür 12 At. Chlor eintreten, entstehen 3 At. Kohlen-Aci-Trichlorid.

Beginnt man den Versuch im unmittelbaren Sonnenlichte, besonders wenn dieses stark ist, so erfolgt die Einwirkung des Chlors so heftig, dass die Masse in Brand geräth und zerstört wird.

622 Kohlen-Aci-Chlorid mit Schwefel-Aci-Chlorür.

Das Kohlen-Aci-Trichlorid ist ein farbloses Liquidum, welches einen äußerst erstickenden Geruch und 1,594 specifisches Gewicht hat. Es siedet bei + 100° und sein Gas hat 4,3522 specifisches Gewicht. Im Uebrigen ist es nicht weiter untersucht. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.		Procente.	Atome.
Kohlenstoff	9,52	4	Kohlensäure . . . . .	8,72	1
Chlor . . . . .	84,14	12	Kohlensuperchlorid . . . . .	91,28	3.
Sauerstoff	6,34	2			

Atomgewicht = 3156,39 =  $\text{C} + 3\text{Cl}^2$ . Das specifische Gewicht seines Gases stimmt vollkommen mit dem Verhältnisse überein, dass sich 1 Vol. Kohlensäuregas und 3 Vol. Kohlen-superchloridgas ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden haben.

*Kohlen-Aci-Chlorid mit Schwefel-Aci-Chlorür.* Diese sonderbare Verbindung wurde 1812 von Marcet und mir gemeinschaftlich entdeckt. Wenn man 1 Gewichtstheil Schwefelkohlenstoff mit ungefähr 16 Gewichtstheilen eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem unvollkommen verschlossenen Gefäße über-gießt, so wird derselbe erst röthlichgelb, fängt dann an, eine größere Consistenz und hellere Farbe anzunehmen, und nach Verlauf von 2 bis 3 Wochen hat er sich in eine weiße kry-stallinische Masse verwandelt, die im äußern Ansehen dem Campher gleicht. Man erhält diese noch schneller, wenn man Schwefelkohlenstoff der Einwirkung von feuchtem Chlorgas aussetzt. Wenn das Chlor trocken ist, wird sie nicht gebildet, weil dieses dann vom Schwefelkohlenstoff eingesogen wird und durch Hitze wieder ausgetrieben werden kann.

Diese weiße Masse hat einen scharfen, unangenehmen Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem Geruche des Chlor-schwefels besitzt. Sie schmeckt brennend und nachher säuer-lich, wirkt aber nicht auf trocknes Lackmuspapier. Auf feuch-tes Lackmuspapier gelegt, röthet sie dasselbe in wenigen Au-genblicken sehr stark. Sie schmilzt in der Wärme sehr leicht, und krystallisirt während des Abkühlens und Gerinnens. Bei höherer Temperatur lässt sie sich leicht überdestilliren, ohne dabei verändert zu werden. In verschlossenen Gefäßen subli-mirt sie sich an den Wänden, ganz wie der Campher, und

bildet dabei kleine, farblose, wasserhelle Krystalle, welche Würfel zu sein scheinen. Sie wird in Wasser nicht aufgelöst, und wenn man sie mit Wasser erhitzt, so steigt ein großer Theil davon in Dämpfen durch das Wasser, während ein geringer Theil davon zerlegt wird, indem Chlorwasserstoffsäure und schweflige Säure sich in dem Wasser auflösen, die Kohlensäure aber in Gasgestalt entweicht. Lässt man sie lange mit Wasser in Berührung, so wird sie nach und nach zersetzt und das Wasser sauer.

Sie löst sich in Aether, Alkohol, in fetten und flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff auf. Die Auflösung in Alkohol schmeckt scharf sauer und zugleich höchst unangenehm. Mischt man sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol, so entsteht anfangs kein Niederschlag, sondern erst nach einigen Augenblicken, nimmt aber dann allmählig zu. Legt man ein Stück Zink in die Alkohol-Solution, so wird dasselbe unter Entwicklung eines Gases aufgelöst, dessen Geruch unerträglich stinkend ist. Mischt man die Alkohollösung mit Wasser, so wird der größere Theil des aufgelösten Körpers wieder niedergeschlagen. Aetzkali löst denselben langsam auf und ohne Rückstand. Die Lösung enthält dann Kali in Verbindung mit schwefliger Säure und Kohlensäure, nebst Chlorkalium. In Dampfgestalt über glühendes metallisches Eisen geleitet, wird sie gleichfalls zerlegt und erzeugt Chloreisen und Schwefeleisen, während ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Gasform entweicht.

Es besteht aus:

Procente. Atome.		Procente. Atome.	
Kohlenstoff	5,60 2	Kohlen-Aci-Chlorid	45,371 1
Schwefel	14,76 2	Schwefel-Aci-Chlorür	54,629 1
Chlor	64,96 8		
Sauerstoff	14,68 4		

Atomgewicht =  $2723,17 = (\overset{\circ}{C} + \overset{\circ}{Cl}^2) + (\overset{\circ}{S} + \overset{\circ}{Cl}^2)$ .

## 2. Oxalsäure. (Kleesäure.)

Diese Säure wurde von Scheele entdeckt. Sie wird theils von der Natur in manchen Pflanzen gebildet, theils kann sie durch Kunst hervorgebracht werden, wenn man thierische oder vegetabilische Stoffe mit verdünnter Salpetersäure kocht,

oder wenn man verschiedene organische Stoffe, z. B. Sägespäähne, Leinwand, Stärke, Seide u. s. w. mit trockenem Kalihydrat bei einer abgepassten Hitze zusammenschmilzt, bis die Masse, welche sich zuerst schwärzt und Wasserstoffgas entwickelt, wieder weiß geworden ist. Das Kali enthält dann außer Kohlensäure eine bedeutende Quantität gebildeter Oxalsäure. In der Natur kommt sie theils frei vor, wie in den Haaren der Kichererbse (*Cicer arietinum*), aus welchen sie nach und nach heraussickert, wenn die Spitzen derselben abgeschnitten worden sind; theils findet sie sich mit Kali zu einem sauren Salze verbunden, wie im Sauerklee (*Oxalis Acetosella*). Dieses Salz schießt nach und nach aus dem Saft des Sauerklee's bei gehöriger Abdunstung an, und wird *Sauerklee-salz*, *Sal Acetosellae*, genannt. Die Säure wird auf die Weise daraus geschieden, dass man das Salz in warmem Wasser auflöst und mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali so lange mischt, als noch ein Aufbrausen entsteht, d. h. bis dass die freie Säure des Salzes genau gesättigt ist. Man mischt dann eine Auflösung von Bleizucker (essigsäurem Blei) in Wasser so lange hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Essigsäure verbindet sich dabei mit dem Kali des Kleesalzes, die Oxalsäure hingegen bildet mit dem Bleioxyde ein weißes, im Wasser unlösliches Salz, welches niederfällt. Das Gemenge wird dann filtrirt und das ungelöste Bleisalz auf dem Filtrum mit warmem Wasser gut ausgewaschen, und darauf auf Löschpapier getrocknet. 100 Th. trocknes oxalsäures Bleioxyd werden hierauf mit 33 Th. Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die vorher mit 10mal so viel Wasser verdünnt worden sind, übergossen, und damit 24 Stunden, unter fleißigem Umrühren, digerirt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Bleioxyde zu unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd, die Oxalsäure aber wird im Wasser aufgelöst, aus welchem man sie nachher durch Abdunsten krystallisirt erhalten kann. Sobald ein Theil der Säure krystallisirt ist, lässt man die rückständige Lösung zur fernern Krystallisation abdampfen, und fährt damit fort, so lange noch etwas anschießen will. Doch muss man sie immer auf Schwefelsäure prüfen, womit sie leicht verunreinigt sein kann, wenn bei Zerlegung des Bleisalzes das Verhältniss der Schwefelsäure nicht ganz genau beobachtet worden ist. Man tropft in eine kleine Menge Oxalsäure einen



Tropfen Chlorbarium; macht dasselbe gar keinen Niederschlag, oder wird dieser durch Salpetersäure wieder aufgelöst, so war die Säure frei von Schwefelsäure. Im entgegengesetzten Falle muss sie mit etwas mehr oxalsaurem Bleioxyd digerirt werden. Eine andere Verunreinigung, welche man bei der im Handel vorkommenden Oxalsäure zu beachten hat, ist ein Gehalt an Basen, nämlich Kali oder Kalkerde. Um dies zu entdecken, verbrennt man eine kleine Menge Säure im Platintiegel. Enthielt die Säure Kali, so hinterlässt sie einen in Wasser löslichen und alkalisch reagirenden Rückstand; enthielt sie Kalkerde, so ist der Rückstand erdig und im Wasser unlöslich.

Am gewöhnlichsten bereitet man die Oxalsäure aus Zucker, welcher durch Salpetersäure zerlegt wird. Man hat dazu mehrere Vorschriften, von denen jedoch die folgende von Schlesinger die beste Ausbeute giebt. Man löst 1 Theil reinen und trocknen Hutzucker in genau  $8\frac{1}{4}$  Th. Salpetersäure von 1,38 specif. Gewicht, erhitzt die Lösung in einem langhalsigen Glaskolben, wobei sich ein Gemenge von Kohlensäuregas und Stickoxydgas mit vieler Lebhaftigkeit entwickelt, setzt die Erhitzung fort, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, und verdunstet dann die Flüssigkeit in einer Porcellanschale im Wasserbade, bis nur noch  $\frac{1}{6}$  von ihrem anfänglichen Volum übrig ist. Dann lässt man sie erkalten und nach 12 Stunden ist die Oxalsäure daraus angeschossen. Die Mutterlauge wird abgossen und im Wasserbade eingetrocknet, bis alle Salpetersäure davon abgedunstet ist. Den Rückstand löst man in wenigem siedenden Wasser und lässt die Lösung krystallisiren. Auf diese Weise erhält man 58 bis 60 Procent Oxalsäure vom Gewicht des Zuckers. Alle erhaltenen Krystalle legt man an einen warmen Ort, damit sie verwittern, und lässt sie da so lange liegen, als sie noch nach Salpetersäure riechen. Dann löst man sie aufs neue in heißem Wasser und lässt die Lösung krystallisiren. Wird die Säure auf diese Weise bereitet, so kann man sie fast vollkommen rein erhalten, aber niemals zu einem so niedrigen Preise, wie man sie im Handel kaufen kann, weil diese als Nebenproduct erhalten wird, bei Operationen, die zu anderen Zwecken angestellt werden, z. B. bei Darstellung des Stickoxydgases zur Fabrikation der Schwefelsäure.

Die Oxalsäure ist für den Chemiker ein wichtiges Reagens, über dessen absolute Reinheit er völlig sicher sein muss, und diese kann man kaum auf eine andere Weise erreichen, als durch Sublimation, bei welcher die Säure die ihr eingemengten fremden Stoffe zurücklässt. Sie wird nach Schlesinger auf folgende Weise bewerkstelligt: Man lässt die Oxalsäure verwittern, bis sie bei  $+ 100^{\circ}$  nicht mehr an Gewicht verliert. Dann legt man sie in einen Glaskolben und senkt diesen in ein Oelbad, so dass das Oel aufsen ein wenig höher steht als das Pulver der Oxalsäure im Innern. Das Oelbad wird dann erhitzt und die Temperatur desselben zwischen  $+ 150^{\circ}$  und  $+ 160^{\circ}$  unterhalten. Die Säure sublimirt sich langsam, aber ganz ohne Zersetzung, die erst über  $+ 160^{\circ}$  stattfindet. Zuletzt bleiben die in der Säure enthaltenen nicht flüchtigen Stoffe auf dem Boden des Kolbens zurück, welche gewöhnlich aus oxalsaurem Kali und oxalsaurer Kalkerde bestehen. Nach dem Herausnehmen und Erkalten wird der Kolben aufsen gereinigt und unterhalb des Sublimats abgesprengt, mit der Vorsicht, dass der zurückgebliebene Theil nicht auf das Sublimat falle, wenn er sich von dem abgesprengten Boden ablösen sollte. Sie ist nun chemisch reine, wasserhaltige Oxalsäure, bestehend aus 1 Atom Säure und 1 Atom Wasser.

Sie bildet eine weisse, zusammenhängende, krystallinische Masse, ist geruchlos, schmeckt scharf sauer, und beginnt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, bei  $+ 135^{\circ}$  sich zu sublimiren. Die Sublimation geschieht am schnellsten zwischen  $+ 150^{\circ}$  und  $160^{\circ}$ ; bei  $+ 170^{\circ}$  fängt sie an zersetzt zu werden. Das Sublimat wird gelb, und es entwickeln sich Kohlensäure, Wasser und Ameisensäure. Bei  $+ 216^{\circ}$  geräth sie in's Sieden, bei  $+ 222^{\circ}$  geht das Wasseratom der Säure auf ein Mal weg, und bei  $+ 227^{\circ}$  sublimiren sich dann grosse schöne Nadeln, welche noch nicht untersucht worden sind, und welche bei  $+ 232^{\circ}$  ohne Rückstand in gasförmige Producte zersetzt werden. Die hier angegebenen Temperaturen sind nach Schlesinger angeführt, und ich vermüthe, dass sie nach der Temperatur des Oels in dem Bade bestimmt worden sind. Bekanntlich ist die Temperatur im Innern des Gefässes immer einige Grade niedriger. Andere Chemiker haben angegeben, dass die Säure bei viel niedrigeren Wärmegraden zersetzt werde; aber sie haben wahrscheinlich eine Säure mit Krystallwasser zu ihres

Versuchen angewandt, wobei dann das Wasser an der Zersetzung Theil nahm.

Man hat einigen Grund zu vermuthen, dass die Nadeln, welche sich nach Schlesinger bei  $+ 227^{\circ}$  sublimiren, wasserfreie Oxalsäure sind, welche bis jetzt noch nicht bekannt gewesen ist.

Wird die sublimirte Säure bis zur Sättigung in warmem Wasser aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, so schieft daraus ein Aggregat von feinen Prismen an. Ueberlässt man eine verdünntere Lösung der Oxalsäure der freiwilligen Verdunstung, so schieft die Säure daraus in großen Krystallen an, welche geschoben vierseitige Prismen bilden, am Ende entweder gerade abgestumpft oder zweiseitig zugespitzt. Zuweilen vergrößern sich dabei zwei Flächen so sehr, dass die Krystalle breite Tafeln bilden. In diesen Krystallen hat die Oxalsäure noch 2 Atome Wasser aufgenommen, die sie durch Verwitterung an einem warmen Orte wieder verliert, wobei sie zu einem weißen Mehl zerfällt und 28,56 Procent an Gewicht verliert. Das übrigbleibende Mehl ist dieselbe wasserhaltige Säure wie die sublimirte. Wird die krystallisirte Säure schnell bis zu  $+ 98^{\circ}$  erhitzt, so schmilzt sie und geräth dann bei  $+ 155^{\circ}$  in völliges Sieden, wobei sie sich zersetzt unter Entwicklung von Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, Wasser und Formylsäure (Ameisensäure), welche letztere durch die zersetzende Einwirkung der Oxalsäure auf das Wasser entsteht. Nach Gay-Lussac kann man dabei halb so viel Formylsäure erhalten, als die angewandte Oxalsäure wog.

100 Theile Wasser von  $+ 10^{\circ}$  lösen, nach Turner, 6,9 Th. krystallisirter Oxalsäure auf, aber  $10\frac{1}{2}$  Th. bei  $+ 12^{\circ}$  und  $11\frac{1}{2}$  Th. bei  $+ 15^{\circ}$ . Das specifische Gewicht der Lösung ist dann 1,045. Von siedendem Wasser wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst, so dass die Lösung beim Erkalten ganz zu einer krystallisirten Masse erstarrt. Sie löst sich auch in Alkohol auf. In Aether aber ist sie weniger auflöslich.

Versucht man, die verwitterte Säure in concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme aufzulösen, so eignet sich die Schwefelsäure das Wasseratom derselben an, und die Bestandtheile der Oxalsäure trennen sich in Kohlensäure und in Kohlenoxyd, welche zu gleichen Volumen gasförmig weggehen. Dasselbe geschieht auch, wenn man oxalsäure Salze mit con-

centrirter Schwefelsäure übergießt und das Gemenge gelinde erwärmt.

Bringt man die verwitterte Säure in eine Atmosphäre von trockenem Chlorgas, so wird nach Döbereiner das Gas absorbirt und eine feste weiße Masse gebildet, die sich durch ein wenig Wasser sogleich zersetzt in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure, welche in dem Wasser aufgelöst zurückbleibt. Leitet man Chlorgas in eine Auflösung der Oxalsäure in Wasser, oder digerirt man die Lösung mit einem Metallsuperoxyd, so verwandelt sie sich in Kohlensäure. 1 Atom Oxalsäure giebt 2 Atome Kohlensäure.

Die Oxalsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	33,369 . . .	2
Sauerstoff . . .	66,631 . . .	3.

Atomgewicht = 450,24 =  $C^2O^3$  oder  $\ddot{C}$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalt oder = 22,21. Die wasserhaltige Säure, =  $H\ddot{C}$ , enthält 19,988 Procent Wasser. Die krystallisirte Säure, =  $H\ddot{C} + 2H$ , enthält 42,84 Procent Wasser, von dem beim Verwittern  $\frac{2}{3}$  oder 28,56 weggehen. Sie hat eine große Neigung, mit Basen saure Salze zu bilden, besonders mit den Alkalien, in welchen 1 Atom Alkali mit 2 oder mit 4 Atomen Säure verbunden ist.

Die Oxalsäure ist eine sehr starke Säure und wird in dieser Beziehung von wenig anderen Säuren übertroffen. Das gewöhnliche Verhalten der Säuren mit einfachen Radicalen besteht darin, dass sich die elektronegativen Eigenschaften derselben mit dem Sauerstoffgehalte vergrößern, so dass der höchste Oxydationsgrad die stärkste Säure ist. Hiervon machen jedoch die Oxalsäure und die Kohlensäure eine höchst merkwürdige Ausnahme, indem die Kohlensäure, als die höhere Säure, eine von den schwächeren Säuren ist, während die Oxalsäure, der nächste Oxydationsgrad darunter, den stärkeren Säuren angehört. Die Ursache davon ist uns unbekannt. Die Kenntniss davon würde ein wichtiges Problem in der theoretischen Chemie auflösen. Sie kann nicht darin liegen, dass die Oxalsäure 2 Atome Kohlenstoff enthält, denn wenn dieses von Bedeutung wäre, so wäre es in den zweifach kohlensauren Alkalien gegeben, welche dennoch durch

die Oxalsäure zersetzt werden. Es scheint daher klar zu sein, dass der Kohlenstoff in der Oxalsäure ein elektronegativeres Radical ist, als der Kohlenstoff in der Kohlensäure, und dass also der Grund dieser Ungleichheit in dem ungleichen allotropischen Zustande des Kohlenstoffs in diesen beiden Säuren gesucht werden muss; aber welcher dieser Zustand in der Oxalsäure ist, ob er einem von denen entspricht, welche ich beim Kohlenstoff beschrieben habe, und welchem, ist vollkommen unbekannt.

Die Oxalsäure, in concentrirter Lösung verschluckt, wirkt als Gift und tödtet. In verdünnter Lösung und als zweifach oxalsaures Kali ist sie unschädlich und als inneres Heilmittel gebräuchlich. Bei chemischen Versuchen wird sie als Reagens angewendet, wo sie am allgemeinsten zur Abscheidung der Kalkerde dient, zu welcher diese Säure ein überwiegendes Vereinigungsstreben hat.

Von der Oxalsäure kennen wir zwei gepaarte Säuren, die ich nun beschreiben werde.

*Oxal-Aci-Chlorid* \*), *Chloroxalsäure* (Chloressigsäure, Dumas). Diese Verbindung wurde 1830 von Dumas entdeckt, welcher sie damals für eine Verbindung der Oxalsäure mit Salzsäure hielt. Aber derselbe fand 1839 bei einer neuen Untersuchung derselben, dass sie keinen Wasserstoff enthält und aus Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff besteht. Da er sie aus concentrirter Essigsäure durch Einwirkung von Chlorgas erhielt, und da er fand, dass sie Kohlenstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse, wie die Essigsäure, enthielt, und dass diese eben so viele Atome Chlor aufgenommen hatte, als Wasserstoffatome daraus ausgetreten waren, so stellte er sich vor, dass das Chlor hier die Rolle des Wasserstoffs spiele, und betrachtete sie als eine Essigsäure, deren Radical aus Kohlenstoff und Chlor bestehe, weshalb er sie *Acide chloracétique*, *Chloressigsäure*, nannte.

Da wir im Vorhergehenden gesehen haben, dass es ein

---

\*) Wenn ich hier *Aci-Chlorid* und nicht *Aci-Chlorür* gebrauche, so hat dies seinen Grund in der Ansicht, dass sich der Kohlenstoff in der Oxalsäure in einem andern allotropischen Zustande befindet, als in der Kohlensäure, und dass, wenn die Oxalsäure die Säure dieses Kohlenstoffs ist, so muss das Kohlensuperchlorür auch als das Superchlorid desselben Zustandes betrachtet werden.

ganz gewöhnliches Verhalten ist, dass sich die Säure eines Radicals mit dem der Säure proportional zusammengesetzten Chlorid desselben Radicals verbindet, so ist es mit bekannten Verhältnissen in der Wissenschaft übereinstimmender, wenn man diesen Körper nach demselben Principe zusammengesetzt betrachtet. Er unterscheidet sich jedoch von den bis jetzt betrachteten dadurch, dass er nicht durch Wasser zersetzt wird, und dass die Oxalsäure darin die Eigenschaft behält, mit Basen Verbindungen einzugehen, ohne das Kohlensuperchlorür zu verlieren. Er ist also eine gepaarte Oxalsäure, in welcher das Kohlensuperchlorür der Paarling ist. Als eine gepaarte Oxalsäure betrachtet, behalten wir daher den Namen bei, welchen ihr Dumas zuerst gab, nämlich *Chloroxalsäure*.

Die Chloroxalsäure wird nach Dumas' Vorschrift auf folgende Weise bereitet: Man füllt eine grössere Anzahl von Flaschen, jede von ungefähr 200 Cubikzoll Inhalt und mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel versehen, z. B. 15 oder 20 Stück, mit trockenem Chlorgas, gießt in eine jede 0,9 von einem Gramm Essigsäure im höchsten Grade ihrer Concentration, verschließt sie mit ihren Stöpseln luftdicht und setzt sie einen ganzen Tag lang dem directen Sonnenlichte aus. Dabei geschieht es zuweilen, dass eine Flasche explodirt, aber niemals sogleich. Die Flaschen müssen daher so gestellt werden, dass wenn dies stattfindet, Niemand dadurch verletzt wird, und dass die Bruchstücke der Flasche, welche zertrümmert wird, nicht die anderen zerschlagen. Das Gas wird während der Einwirkung des Sonnenlichts rauchig, und am folgenden Morgen findet man die Innenseite der Flaschen mit einer Krystallisation bedeckt, ähnlich dem Eis an den Fensterscheiben. Auf dem Boden der Flaschen befindet sich ein dickes Liquidum. Beim Oeffnen der Stöpsel wird Gas mit Heftigkeit herausgestoßen, ein Beweis, dass mehr Gas entstanden ist, als dem Volum des angewandten Chlorgases entspricht. Dieses Gas ist ein Gemenge von Salzsäuregas, Kohlensäuregas und, dem Geruch nach zu urtheilen, auch Kohlenstoff-Aci-Chlorid. Dieses Gas muss entfernt werden, was am besten auf die Weise geschieht, dass man die Flaschen in die freie Luft stellt und mittelst eines Blasebalgs Luft durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr in dieselben einbläst, womit so lange fortgefahren wird, als

die aus den Flaschen heraustretende Luft noch nach Salzsäure riecht. Bläst man nicht getrocknete Luft hinein, so schlägt sich viele Salzsäure in den Flaschen nieder, condensirt durch die Feuchtigkeit der Luft. In eine von den Flaschen gießt man dann 40 Grammen reines Wasser, wodurch die Flüssigkeit auf dem Boden verdünnt wird und worin sich das auf der Innenseite der Flasche Krystallisirte auflöst. Dann gießt man die dadurch gebildete Lösung aus einer Flasche in die andere, so dass man sie so concentrirt wie möglich erhält. Die so entleerten Flaschen werden darauf mit einer neuen Wassermenge ausgespült, die nachher besonders concentrirt wird.

Die erhaltene Lösung enthält nun Chloroxalsäure, Oxalsäure, Salzsäure und unzersetzte Essigsäure. Man verdunstet sie im luftleeren Raume, in welchen man zwei Gefäße gestellt hat, von denen das eine Schwefelsäure enthält, um das Wasser aufzunehmen, und das andere Kalihydrat zur Absorption der Essigsäure und Salzsäure. Während der Verdunstung schießen aus der Flüssigkeit zweierlei Krystalle an, nämlich zuerst Oxalsäure und nachher Chloroxalsäure, welche nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit von einander ausgelesen werden können.

Geschieht es, dass die Flüssigkeit nicht krystallisiren will, so löst man darin wasserfreie Phosphorsäure in einiger Menge auf, und destillirt die Lösung im Oelbade bei einer Temperatur von  $+150^{\circ}$  in dem Bade. Die Phosphorsäure verbindet sich dann mit dem Wasser der Oxalsäure, wodurch dieselbe unter Brausen in Kohlensäure und in Kohlenoxyd zersetzt wird, welche gasförmig weggehen, darauf destillirt Essigsäure ab, welche die Krystallisation verhinderte, und wenn keine Essigsäure mehr übergeht, wechselt man die Vorlage und erhöht die Temperatur des Oelbades bis zu  $+200^{\circ}$  oder ein wenig höher, bei welcher dann die Chloroxalsäure mit ein wenig Wasser übergeht, welches die Phosphorsäure verliert. Bringt man dann dieses letzte Destillat in den luftleeren Raum über Schwefelsäure, so schießt die Chloroxalsäure daraus bis auf den letzten Tropfen in Krystallen an, und bleibt um die Krystalle noch etwas Flüssiges übrig, so legt man sie auf Löschpapier und lässt sie darauf noch ein wenig in dem luftleeren Raume.

Die Chloroxalsäure schießt in farblosen rhomboëdrischen Krystallen an, welche bei  $+46^{\circ}$  schmelzen. Die geschmol-

zene Säure hat, verglichen mit Wasser von  $+ 15^{\circ}$ , 1,617 spezifisches Gewicht. Sie geräth zwischen  $+ 195^{\circ}$  und  $+ 200^{\circ}$  in's Sieden und destillirt dann unverändert über. In fester Form hat sie wenig oder keinen Geruch, aber geschmolzen, und noch mehr siedend, riecht sie scharf und erstickend. Im concentrirten Zustande hat sie einen scharfen und beißenden Geschmack und bewirkt auf der Zunge einen weissen Fleck. Im verdünnten Zustande schmeckt sie stark sauer. Legt man die concentrirte Säure auf die Haut, so zieht sie Blasen und veranlasst Geschwüre. Die Krystalle zerfließen in der Luft. Sie lösen sich nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether. Diese Krystalle sind wasserhaltige Chloroxalsäure und bestehen aus

	Procente.	Atome.		Procente.	Atome.
Kohlenstoff . .	14,724	4	Oxalsäure . . . . .	22,058	1
Wasserstoff . .	0,615	2	Kohlensuperchlorür	73,429	1
Chlor . . . . .	65,067	6	Wasser . . . . .	5,513	1.
Sauerstoff . . .	19,594	4			

Atomgewicht = 2040,91 =  $\text{H}\ddot{\text{E}} + \text{GG}^3$ . Die wasserfreie Chloroxalsäure ist noch nicht dargestellt worden. Sie besteht aus

	Procente.	Atome.		Procente.	Atome.
Kohlenstoff . .	15,581	4	Oxalsäure . . . . .	23,348	1
Chlor . . . . .	68,862	6	Kohlensuperchlorür	76,652	1.
Sauerstoff . . .	15,557	3			

Atomgewicht = 1928,43 =  $\ddot{\text{E}} + \text{GG}^3$ . Dumas versuchte das spezifische Gewicht dieser Säure in Gasform zu bestimmen und fand es = 5,3. Aber es zeigte sich, dass das Gas dabei etwas zersetzt worden war und freie Salzsäure enthielt. Jedenfalls, wenn die Oxalsäure in Gasform aus 2 Vol. Kohlenstoff und 3 Vol. Sauerstoff besteht, condensirt von 5 zu 2 Vol., und wenn sich 1 Vol. Oxalsäure, 1 Vol. Kohlensuperchlorür und 1 Vol. Wassergas von 3 zu 2 Vol. condensirt haben, so ist das spezifische Gewicht der Säure in Gasform = 5,63.

Die Bildung der Chloroxalsäure aus wasserhaltiger Essigsäure und Chlorgas ist leicht zu erklären. Diese Säure besteht aus 4 Atomen Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff, 3 At. Sauerstoff



und 1 At. Wasser. 2 At. Kohlenstoff bilden mit den 3 Atomen Sauerstoff und 1 Atom Wasser wasserhaltige Oxalsäure. Uebrig bleiben dann  $C^2H^6$ , womit sich das Chlor vereinigt, mit dem Wasserstoff Chlorwasserstoffsäure bildend, welche gasförmig entweicht, und mit dem Kohlenstoff Kohlensuperchlorür, welches mit der wasserhaltigen Oxalsäure in Verbindung zurückbleibt. Aber da auch die Chloroxalsäure durch einen Ueberschuss an Chlor zersetzt wird, so haben sich derselben die durch ihre Zersetzung entstandenen Producte eingemengt, nämlich Oxalsäure und Kohlen-Aci-Chlorid, so wie auch Kohlensäure.

Nach Versuchen von Melsens kann die Chloroxalsäure wieder in Essigsäure verwandelt werden, wenn man eine Lösung der Säure oder ihres Kalisalzes in Wasser auf eine hinreichende Quantität von einem Metallgemisch (einem sogenannten Amalgam) gießt, welches durch Zusammenschmelzen von 150 Theilen Quecksilber und 1 Th. Kalium erhalten wird. Die Natur dieses Metallgemisches ist so, dass sich das Kalium darin in Wasser auf dessen Kosten oxydirt zu Kali, welches sich auflöst, und Wasserstoffgas entwickelt wird. Melsens giebt an, gefunden zu haben, dass dieses Amalgam, übergossen mit der Chloroxalsäure oder mit der Lösung von chloroxalsaurem Kali in Wasser, essigsäures Kali und Chlorkalium liefert, und dass die Flüssigkeit, ohne Entwickelung von Wasserstoffgas, unter freiwilliger Erwärmung alkalisch wird. Nach der Sättigung des freien Alkali's mit Kohlensäure und Eintrocknen des Salzes zieht wasserfreier Alkohol essigsäures Kali, und Alkohol von 0,85 specif. Gewicht Chlorkalium aus, mit Zurücklassung des kohlensauren Kalis. Dieser Versuch weist aus, dass sich 3 Atome Kalium mit dem Chlor der Säure zu Chlorkalium verbinden, 3 andere Atome Kalium aber sich auf Kosten des Wassers oxydiren und 6 Atome Wasserstoff daraus abscheiden, welche an die Stelle des Chlors in der Säure eintreten. Während es bei der Verwandlung der Essigsäure in Chloroxalsäure das Vereinigungsstreben des Chlors zum Wasserstoff ist, wodurch die Auswechselung des Wasserstoffs gegen das Chlor bestimmt wird, welches in der Säure den leeren Raum der Wasserstoffatome einnimmt, so ist es bei ihrer Zurückführung in Essigsäure das Vereinigungsstreben des Kaliums zu Chlor, welches die Wegnahme des Chlors daraus

bestimmt, und die gleichzeitige Oxydation eines andern Theils davon zu Kali, welche den Wasserstoff liefert, der in statu nascenti den leeren Raum vom Chlor einnimmt. Zink und Eisen, wenn man sie in der Chloroxalsäure auflöst, haben nicht Vereinigungskraft genug, um das Chlor auszuziehen; sie entwickeln also Wasserstoffgas, bis die Säure mit dem neugebildeten Oxyd gesättigt ist, worauf alle Einwirkung zwischen ihnen aufhört.

Die Chloroxalsäure ist eine sehr starke Säure, welche eigenthümliche Salze bildet. Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{2}$  von ihrem Sauerstoffgehalt = 5,186, oder mit der der darin enthaltenen Oxalsäure gleich. Wird sie mit kaustischem Kali übersättigt und erhitzt, so zersetzt sie sich, unter Bildung von kohlensaurem Kali und einer Verbindung des Radicals der Ameisensäure, des Formyls, mit Chlor, wie ich bei der Beschreibung der allgemeinen Verhältnisse der chloroxalsauren Salze in der Halurgie angeben werde.

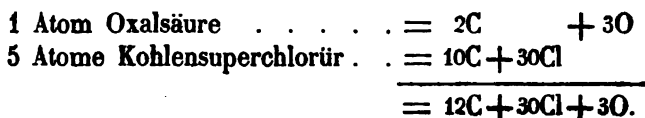
*Oxal-Aci-Quinquechlorid* ist eine Verbindung von 1 Atom wasserfreier Oxalsäure mit 5 Atomen Kohlensuperchlorür, von Regnault entdeckt. Sie wird erhalten, wenn man Acetyl-Aci-Bichlorid, welches ich bei der Acetylsäure (Essigsäure) beschreiben werde, in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgas der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts aussetzt. Das Chlorgas verliert allmählig seine Farbe und verwandelt sich in Salzsäuregas, welches durch neues trocknes Chlorgas aus dem Gefäß wieder ausgetrieben wird, was man so oft wiederholt, bis die Verbindung fertig gebildet ist. Das Acetyl-Aci-Bichlorid ist ein flüssiger Körper, der während der Verwandlung, welche er auf diese Weise erleidet, bald anfängt krystallinische Theile zu zeigen, die allmählig zunehmen, bis er sich ganz und gar in einen krystallisirten Körper verwandelt hat.

Diesen löst man bis zur Sättigung in siedendem Alkohol, aus dem dann beim Erkalten zuerst ölähnliche Tropfen niederfallen, welche jedoch bald krystallinisch erstarren, und darauf krystallinische Blätter anschliessen, welche den Krystallen des Kohlensuperchlorürs sehr ähnlich sind. Sie riechen nach Kohlensuperchlorür und zugleich nach Chloral, einem Körper, den ich bei der Formylsäure (Ameisensäure) anführen werde. Das Oxal-Aci-Quinquechlorid schmilzt bei  $+ 69^{\circ}$  und erhält sich dann lange Zeit flüssig, ehe es wieder erstarrt. Es verträgt

Erhitzen bis zu  $+ 280^{\circ}$ , ohne eine Veränderung zu erleiden, löst sich nicht in Wasser und schwierig in kaltem Alkohol. Es ist zusammengesetzt aus

	Procente.	Atome.		Procente.	Atome.
Kohlenstoff . .	11,496	12	Oxalsäure . . . . .	5,202	1
Chlor. . . . .	84,678	30	Kohlensuperchlorür	94,798	5.
Sauerstoff. . .	3,826	3			

Folgendes Schema zeigt die Zusammenpaarung der Bestandtheile:



Sein Atomgewicht ist  $8841,22 = \bar{\text{C}} + 5\text{CCl}^3$ .

Durch Wasser oder durch eine Lösung von Kali in Wasser wird es nicht zersetzt. Kocht man es aber mit einer Lösung von Kali in Alkohol, so zersetzt es sich. Die Producte dieser Zersetzung sind nicht bestimmt worden.

Die Ansichten über die Zusammensetzung der Oxal-Aci-Chloride sind getheilt. Ich habe bereits angeführt, dass Dumas die Chloroxalsäure als Acetylsäure oder Essigsäure betrachtet, in deren Radical der Wasserstoff gegen eine gleiche Anzahl von Chlor-Atomen ausgewechselt worden sei, welche die Rolle des Wasserstoffs spielen; mit anderen Worten, dass sie ein Radical habe, welches aus 4 Atomen Kohlenstoff und 6 Atomen Chlor zusammengesetzt sei. Liebig, welcher sie, mit Dumas, Chloressigsäure nennt, betrachtet sie dagegen als einen höhern Oxydationsgrad des oben erwähnten Chlorals, welches mit 2 Atomen Sauerstoff 1 Atom wasserhaltige Chloroxalsäure hervorbringt. Das Chloral enthält bereits den Wasserstoff, welcher mit einem von den hinzugekommenen Sauerstoffatomen das basische Wasser bilden soll, dean das Chloral enthält kein Wasser. Aber diese Ansicht enthält nichts Anderes, als dass das Chloral  $+ 2$  Atome Sauerstoff dieselben Grundstoffe in derselben Anzahl von Atomen enthält, wie die wasserhaltige Chloroxalsäure, und sie ist ohne alle Bedeutung für den Fall, wo die Chloroxalsäure mit einer Basis ver-

bunden ist, die das Wasser ausgetrieben hat. Ueber die Ansicht, nach welcher die rationelle Zusammensetzung der Chloroxalsäure hier dargestellt wurde, äußert sich Liebig, dass sie sich auf keine Thatsache gründe und durch die Zersetzung der Chloroxalsäure beim Kochen mit einem Ueberschuss von kaustischem Alkali widerlegt werde, indem dabei, wie bereits angeführt wurde, aufser Chlorkalium und formylsaurem Kali, kohlen-saures Kali und Formylsuperchlorid gebildet wird. Aber gerade dieses Factum kann auch als ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht betrachtet werden. Wir haben gesehen, dass sich die krystallisirte Oxalsäure, wenn man sie der trocknen Destillation unterwirft, durch Zersetzung des Wassers in Kohlensäure und in Formylsäure verwandelt, wie ich bei der Formylsäure specieller zeigen werde. Dies ist ganz dieselbe Art von Zersetzung, wie die, welche die Chloroxalsäure beim Kochen mit freiem Alkali erfährt. Das Oxalsäure-Atom zersetzt 1 Atom Wasser und bildet mit dem Sauerstoff desselben 2 Atome Kohlensäure, während sich der Wasserstoff des Wassers mit dem Kohlen-superchlorür-Atom (oder mit dem Oxalchlorid) vereinigt, wodurch diese Verbindung dann zu Formylsuperchlorid wird, welches dabei, wiewohl es in der Flüssigkeit unlöslich ist, doch durch die fortgesetzte Einwirkung des Kali's eine Zersetzung erleidet; es wird nämlich in formylsaures Kali und Chlorkalium getheilt, was aber so langsam vor sich geht, dass nach der totalen Zerstörung der Chloroxalsäure noch viel davon übrig ist. Würde sich die Ansicht, dass Salz-bilder, gleich dem Wasserstoff und Stickstoff, in Verbindung mit Kohlenstoff zusammengesetzte Radicale bilden können, in Zukunft als annehmbar herausstellen, so wäre die Chloroxalsäure eine Säure, deren Radical aus 4 Atomen Kohlenstoff und 6 Atomen Chlor besteht, und das Oxal-Aci-Quinquechlorid wäre aus 1 Atom Sauerstoff und einem Radical zusammengesetzt, welches aus 4 At. Kohlenstoff und 10 At. Chlor besteht. Da aber andere einfache Grundstoffe mit Sauerstoff und mit Chlor entsprechende Verbindungen bilden, für welche die Annahme eines so beschaffenen zusammengesetzten Radicals wohl schwerlich mit Grund in Frage kommen kann, so scheint wohl, wenigstens gegenwärtig, am meisten Grund vorhanden zu sein, den Kohlenstoff hier in derselben Bedeutung wie in jenen anzunehmen.

Wir kommen nun zu einer andern gepaarten Oxalsäure und deren Paarling, nämlich zu der

*Oxaminsäure und deren Paarling Oxamid.* Dumas entdeckte 1830, dass neutrales oxalsaures Ammoniumoxyd (ein Salz, welches durch Sättigung der wasserhaltigen Oxalsäure mit Ammoniak entsteht, und welches bei den Salzen genauer beschrieben werden soll), wenn man es in einer Retorte im Oelbade bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt und dann in dieser Temperatur erhält, aufser anderen, aus der Zersetzung hervorgehenden Producten, ein weisses amorphes Sublimat liefert, welches sich an den aufserhalb des Oels befindlichen, weniger erhitzten Theilen der Retorte ansetzt. Dieses Sublimat ist ein eigenthümlicher Körper, welchen Dumas *Oxamid* nannte. Nachher entdeckte man, dass dieser Körper auch aus oxalsaurem Aethyloxyd (Oxaläther) erhalten wird, wenn man es in Alkohol löst und die Lösung mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss vermischt, wodurch eine reichliche Quantität von Oxamid in Gestalt eines weissen Pulvers niedergeschlagen wird, welches zwar lange Zeit vor der Entdeckung des Oxamids bekannt war, dessen Natur aber unbekannt blieb, bis Liebig fand, dass es Oxamid ist. Diese letztere Bereitungsmethode giebt eine weit gröfsere Ausbeute, als die erstere, weil bei dieser durch die Hitze viel Oxamid zersetzt wird.

Das Oxamid ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, weder saures noch basisches Pulver, welches in weiten Gefäfsen, worin eine Luft-Circulation stattfindet, wieder sublimirt werden kann, wobei es jedoch theilweise zersetzt wird, was die Ursache ist, dass man bei der trocknen Destillation des oxalsauren Ammoniaks viel weniger davon erhält, als nach der Berechnung erhalten werden muss. Versucht man, es in einem Rohr oder in einer sehr kleinen Retorte zu sublimiren, so zersetzt es sich größtentheils mit Zurücklassung von Kohle. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem, aus dem es dann beim Erkalten pulverförmig wieder niederfällt, worauf es unter dem Mikroskope etwas Krystallinisches zeigt. Etwas leichter, als in siedendem Wasser, löst es sich in Alkohol und in Aether. Dieser Körper ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung von großem Interesse. Er enthält nach Dumas', von anderen Chemikern bestätigten Versuchen:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	27,70 . . .	2
Wasserstoff . . .	4,52 . . .	4
Stickstoff . . .	32,06 . . .	2
Sauerstoff . . .	36,22 . . .	2.

Um über die Entstehungsweise desselben aus oxalsaurem Ammoniumoxyd einen Begriff zu bekommen, wollen wir die Zusammensetzung beider vergleichen:

1 At. oxalsaures Ammoniumoxyd besteht aus  $2C + 8H + 2N + 4O$   
 1 Atom Oxamid besteht aus . . . . .  $2C + 4H + 2N + 2O$

Wird ein Atom Oxamid abgezogen, so bleiben  $4H + 2O$

was 2 Atome Wasser ausmacht. Nimmt man also von 1 Atom oxalsaurem Ammoniumoxyd 2 Atome Wasser weg, so bleibt 1 Atom Oxamid übrig. Von diesen beiden Wasseratomen hat 1 Atom dem Ammoniumoxyd angehört und in Verbindung mit 1 Aequivalent Ammoniak 1 Atom Ammoniumoxyd ausgemacht, wie ich bei der Beschreibung des Ammoniums und des Ammoniaks zeigen werde. Das andere Wasseratom wird aus dem Wasserstoff des Ammoniaks und dem Sauerstoff der Oxalsäure gebildet. Nimmt man aber aus 1 Aequivalent Ammoniak =  $NH^3$ , 1 Aequivalent oder 2 Atome Wasserstoff weg, so bleibt  $NH^2$  übrig, und tritt aus 1 Atom Oxalsäure =  $\ddot{C}$ , 1 Atom Sauerstoff aus, so bleibt  $\ddot{C}$ . Das Oxamid besteht also aus  $NH^2 + \ddot{C}$ , und das oxalsaure Ammoniumoxyd würde sich bei der trocknen Destillation unmittelbar in Oxamid und in Wasser verwandeln, wenn das erstere flüchtiger wäre, und wenn es nicht grosentheils durch die Temperatur zerstört würde, in welcher es gebildet wird. Ausserdem bestätigt sich die Richtigkeit dieser Ansicht von seiner Zusammensetzung noch weiter dadurch, dass das Oxamid, wenn man es mit Wasser kocht, das verlorene Wasser wieder aufnimmt und sich damit wieder in oxalsaures Ammoniumoxyd verwandelt, was jedoch nur langsam stattfindet. Es geschieht sehr schnell, wenn man den Versuch in einem verschlossenen Raum anstellt, worin die Temperatur des Wassers bis zu  $+ 120^\circ$  oder darüber erhöht werden kann. Das Oxamid löst sich dann auf und nach dem Erkalten enthält die Flüssigkeit oxalsaures Ammoniumoxyd. Kocht man das Oxamid mit kaustischem Kali, so entwickelt

sich Ammoniak, und das Kali vereinigt sich mit Oxalsäure. Kocht man es mit einer verdünnten stärkern Säure, so vereinigt sich dieselbe mit Ammoniumoxyd und die Flüssigkeit enthält dann freie Oxalsäure.

In Betreff der Frage, wie die Elemente in diesem Körper zusammengepaart angenommen werden müssen, so stellte Dumas die Vermuthung auf, dass das Oxamid aus den beiden in der vorhergehenden Darstellung genannten Körpern zusammengesetzt sei, nämlich aus 1 Atom  $\ddot{C}$  und 1 Atom  $NH^2$ . Den letztern nannte er *Amid*, und der erstere kann offenbar ein niedrigeres Oxyd des Kohlenstoffs in dem allotropischen Zustande sein, in welchem er sich in der Oxalsäure befindet. Hiernach wurde der Name Oxamid gebildet. Dieses Oxyd ist aber nicht als mit 2 Atomen Kohlenoxyd identisch zu betrachten. Diese Ansicht, welche zu der Zeit, wo sie aufgestellt wurde, nur eine geistreiche Hypothese war, hat jedoch durch später gemachte Erfahrungen so große Bestätigung gewonnen, dass sie allgemein angenommen worden ist. Bis jetzt hat es zwar niemals glücken wollen, diese Körper in isolirtem Zustande darzustellen, aber man hat gefunden, dass sich der Körper Amid nicht allein mit Metallen, sondern auch mit verschiedenen Salzen verbinden kann; auch hat man entdeckt, dass mehrere Ammoniumoxydsalze durch Hitze oder durch andere Umstände auf ähnliche Weise zersetzt werden können, so dass eine Verbindung von Amid mit einem niedrigeren Oxydationsgrade des Radicals der Säure entsteht. Wir betrachten also die rationelle Zusammensetzung des Oxamids folgendermaßen:

	Procente.	Aequivalente.
Oxaloyd = $\ddot{C}$ . . .	63,43 . . .	1 .
Amid = $NH^2$ . .	36,57 . . .	1

Sein Atomgewicht ist  $552,24 = NH^2\ddot{C}$ .

Das Oxamid kann sich im Entstehungszustande mit 1 Atom wasserhaltiger Oxalsäure vereinigen und dann eine gepaarte Oxalsäure bilden, welche von Balard entdeckt worden ist, der sie *Oxaminsäure* nannte. Eine wissenschaftlichere Benennung würde *Oxamid-Oxalsäure* sein, aber Balard betrachtete sie nicht so zusammengesetzt. Der von ihm gegebene Trivialname ist gleichwohl wegen seiner Kürze bequemer.

Diese Säure wird erhalten, wenn man zweifach-oxalsap-

res Ammoniumoxyd bis zu der Temperatur erhitzt, in welcher Oxamid gebildet wird. Das zweifach-oxalsaure Ammoniumoxyd besteht aus 1 Atom oxalsaurem Ammoniumoxyd und 1 Atom wasserhaltiger Oxalsäure. In dem Augenblicke, wo sich das erstere in Oxamid verwandelt, bleibt dieses mit der wasserhaltigen Oxalsäure in Verbindung und bildet damit wasserhaltige Oxaminsäure. Balard giebt dafür folgende Bereitungsmethode:

Man erhitzt zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd in einem passenden Gefäße im Oelbade bis zu einer Temperatur zwischen  $+ 220^{\circ}$  und  $230^{\circ}$ , wobei man es umrührt, bis die Masse geschmolzen ist, worauf das Umrühren nicht mehr nöthig ist. Man erhält es dann in dieser Temperatur, bis es anfängt gelb zu werden. Geschieht der Versuch in einer Retorte, so findet man, dass dabei einige Producte von einer weiter eingreifenden Zersetzung weggehen, nämlich Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, letzteres jedoch in geringerer Menge als in einem dem Kohlensäuregase gleichen Volum; in der Vorlage condensirt sich Wasser, welches Formylsäure (Ameisensäure) enthält und in der Wölbung der Retorte sublimirt sich ein wenig Oxamid. Wird die Temperatur zu hoch, so zersetzt sich auch die nicht flüchtige Oxaminsäure, unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniumoxyd und Cyanammonium, während ein röther oder brandgelber Körper zurückbleibt, welcher bitter schmeckt.

Der gelblich weiße Rückstand wird in einer hinreichenden Menge kalten Wassers aufgelöst, wobei die Portion von dem gelben Körper, welche sich gebildet haben konnte, ungelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird davon abfiltrirt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wobei sich die Oxaminsäure pulverförmig absetzt. Man setzt die Verdunstung nicht bis zur Trockne fort, weil die Mutterlauge Oxalsäure enthalten kann. Man trennt die Oxaminsäure davon und legt sie auf Löschpapier. Die Mutterlauge sättigt man mit Ammoniak, fällt die Lösung mit Chlorbarium, wodurch oxalsaurer und oxaminsaurer Baryt zusammen niedergeschlagen werden. Man sammelt diesen Niederschlag auf einem Filtrum und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Dann löst man den oxaminsauren Baryt in siedendem Wasser, worin der oxalsaure Baryt ungelöst zurückbleibt. Ist die Lösung gelb, so setzt man ihr



während des Siedens Blutlaugenkohle zu, wodurch die Farbe weggenommen wird. Das Barytsalz setzt sich dann beim Erkalten farblos ab und kann hernach durch eine abgepasste Quantität Schwefelsäure zersetzt werden. Man kann die unreine Säure auch mit Ammoniak sättigen, die Farbe der Lösung durch Blutlaugenkohle wegnehmen, und dann ein wenig verdünnte Schwefelsäure hinzumischen, wodurch die Oxaminsäure pulverförmig niedergeschlagen wird.

Die Oxaminsäure ist ein weißes Pulver von saurem Geschmack. Sie ist nicht flüchtig, sondern sie verwandelt sich über  $+ 230^{\circ}$  in den vorhin angeführten gelben Körper, der durch eine noch stärkere Hitze ebenfalls zerstört wird, welcher aber im Uebrigen, was seine Natur anbetrifft, noch unbekannt ist. Die Säure ist schwerlöslich in kaltem Wasser und verträgt nicht das Sieden damit, weil das Oxamid darin durch das Sieden wieder in oxalsaures Ammoniumoxyd verwandelt wird, so dass man nachher aus der gekochten Flüssigkeit durch Verdunstung zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd erhält. Ihre Lösung kann aus diesem Grunde nicht in der Wärme verdunstet werden. Sie ist löslich in wasserfreiem Alkohol, nach dessen Verdunstung sie pulverförmig zurückbleibt, aber gröbere Körner bildend, als wenn sie sich aus Wasser absetzt. Durch Behandlung mit Alkali im Ueberschuss oder mit Säuren erleidet das Oxamid darin dieselbe Veränderung, wie wenn man dasselbe für sich damit behandelt.

Die pulverförmige Säure ist wasserhaltig und enthält 1 Atom Wasser. Die an Basen gebundene Säure besteht nach Balard's Versuchen aus:

	Procente.	Atome.		Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	29,97	4	Oxalsäure . . .	44,01	1
Wasserstoff . . .	2,49	4	Oxamid . . .	55,99	1
Stickstoff . . .	17,66	2			
Sauerstoff . . .	49,88	5			

$$\begin{aligned} \text{Dies giebt 1 Atom Oxamid} &= 2\text{C} + 4\text{H} + 2\text{N} + 2\text{O} \\ 1 \text{ Atom Oxalsäure} &= 2\text{C} \quad \quad \quad + 3\text{O} \end{aligned}$$

---


$$1 \text{ Atom Oxaminsäure} = 4\text{C} + 4\text{H} + 2\text{N} + 5\text{O}$$

$$\text{Atomgewicht} = 1002,48 = \text{NH}_2\text{C} + \text{C} \quad \text{Das Atomge-}$$

wicht der wasserhaltigen Säure ist = 1114,94. Sie enthält 10,01 Procent Wasser, welches gegen Basen ausgewechselt werden kann. Die Sättigungscapacität der Säure ist  $\frac{1}{3}$  von dem Sauerstoffgehalt des Ganzen, oder = 9,976, d. h. sie ist die der darin enthaltenen Oxalsäure.

### 3. Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxydgas ist von Priestley entdeckt worden; er erhielt es, indem er in einer Retorte Zinkoxyd mit Kohlepulver erhitzte, in der Hoffnung, auf diese Weise ein Resultat zu Gunsten der Existenz des Phlogistons zu erhalten. Woodhouse erkannte aber bald nachher die wahre Zusammensetzung dieses Gases, indem er bewies, dass beim Hinüberleiten von Kohlensäuregas über Kohle, die in einem eisenen Rohre glühte, ein Theil der letztern sich auf Kosten des Gases oxydirte, und damit eine eigenthümliche, brennbare Gasart bildete, die aus der Verbindung von Kohlenstoff mit weniger Sauerstoff, als in der Kohlensäure enthalten ist, entspringt. Das Kohlenoxydgas nimmt dabei einen gerade noch einmal so großen Raum ein, als das Kohlensäure-Volumen, woraus es entstand.

Man erhält dieses Gas ferner, wenn man Metalloxyde mit mehr Kohle erhitzt, als zu deren Reduction erforderlich ist. In der größten Menge aber und am leichtesten bekommt man es, wenn man 9 Theile feingestofsene Kreide oder Marmor mit 1 Theil feingepulverter und gut ausgebrannter Holzkohle mengt, und in einem solchen Apparate glüht, wie ich oben bei der Entwicklung des Sauerstoffgases aus Braunstein beschrieben habe. Die Kohlensäure wird hier durch die Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt, und die Kalkerde wird frei und ätzend. Eine andere, sehr bequeme Darstellungsweise dieses Gases gründet sich auf die oben angegebene Zersetzung der Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure. In einem kleinen Kolben wird Oxalsäure oder Kleesalz mit concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure so lange erwärmt, als sich noch Gas entwickelt, und das sich in großer Menge entwickelnde Gas, ehe man es auffängt, durch eine mit pulverförmigem, gelöschtem Kalk gefüllte Röhre oder durch eine Auflösung von Kalihydrat geleitet. Auf diese Weise, oder auch

durch Schütteln mit einem Gemenge von Kalkhydrat (gelöschtem Kalk) und Wasser oder sogenannter Kalkmilch, so lange, als sich noch sein Volumen vermindert, wird es von dem beigemengten Kohlensäuregas befreit, womit es überhaupt, auf welche Weise es auch bereitet ist, mehr oder weniger verunreinigt sein kann.

Das Kohlenoxydgas ist farblos, und besitzt weder Geruch, noch Geschmack. Es ist etwas weniger leichter als die atmosphärische Luft, sein spezifisches Gewicht beträgt 0,96779 nach Wrede. Es ist entzündlich und brennt in der atmosphärischen Luft mit einer schönen hellblauen Flamme, welche stärker, als die des brennenden Alkohols, leuchtet. Mit Sauerstoffgas vermischt und entzündet, brennt es langsam, und erfordert genau ein halbes Volumen Sauerstoffgas, um völlig zu verbrennen. Aus 100 Mafs Kohlenoxydgas und 50 Mafs Sauerstoffgas werden 100 Mafs Kohlensäuregas gebildet, wobei sich also diese Gasarten um  $\frac{1}{3}$  ihres vorherigen Volumens condensiren. Auch ersieht man hieraus, dass das Volumen des Sauerstoffgases gerade verdoppelt werden muss, wenn es sich mit Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas verbinden soll. Vermischt man es mit weniger Sauerstoffgas und entzündet es durch den elektrischen Funken, so verbrennt es zum Theil; allein das Sauerstoffgas wird dabei nicht völlig verzehrt, sondern das Gemisch kann durch erneute und stärkere Funken noch ein oder ein paar Male entzündet werden. Mengt man es in einem länglichen Gefäße, z. B. im Wasserstoffgas-Eudiometer mit atmosphärischer Luft, und zündet es durch den elektrischen Funken an, so brennt es schwach und zwar so, dass sich eine blaue einzelne Flamme langsam in dem Gefäße herabsenkt. Auch der Platinschwamm bewirkt diese Verbindung bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft. Bei der Verbrennung des Kohlenoxydgases im Sauerstoffgas wird kein Wasser gebildet, es enthält also keinen Wasserstoff. Mischt man es mit Wasserstoffgas und leitet das Gemenge durch eine weifsglühende Glasröhre, so wird diese von abgesetzter Kohle geschwärzt. Mit Schwefelwasserstoffgas gemengt und durch ein glühendes Rohr geleitet, setzt sich etwas Schwefel ab. In Wasser ist es fast unlöslich; dasselbe nimmt nur  $6\frac{1}{2}$  Procent seines Volumens davon auf.

Thiere sterben sogleich im Kohlenoxydgame, und Menschen,

die es einzuathmen versuchten, fielen sogleich ohne Besinnung zu Boden. Das Kohlenoxydgas wird bei jeder Verbrennung von Kohle gebildet, wenn der hinzutretende Sauerstoff nicht hinreichend ist, die Kohle bis zur Bildung von Kohlensäure zu oxydiren. Die kleine blaue Flamme, welche sich bisweilen über brennenden Kohlen in unseren Kohlenfeuern zeigt, entsteht von diesem Gas, welches durch den Luftzug aus der innern Glut emporgedrängt wird und auf der obern Fläche verbrennt.

Mit Alkalien, Erden und Metalloxyden geht dieses Gas keine bekannte Verbindung ein, verändert sich auch nicht, wenn es mit Säuren, selbst mit den concentrirtesten, umgeschüttelt wird.

Das Kohlenoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	42,896 . . .	1
Sauerstoff . . .	57,104 . . .	1

Atomgewicht = 175,12 = CO oder C. In Gasform besteht es aus 1 Volum gasförmigen Kohlenstoff und 1 Volum Sauerstoffgas, ohne Condensation verbunden zu 2 Volumen Kohlenoxydgas.

Ich habe schon bei der Lehre von der Verbrennung in atmosphärischer Luft angeführt, dass das Kohlenoxydgas, welches sich in Hohöfen bildet, zu verschiedenen Endzwecken als Brennmaterial angewendet wird.

### Säuren des Kohlenstoffs, welche mehrere Atome Kohlenstoff enthalten.

Der Kohlenstoff bildet, gleich dem Schwefel, Säuren, in welche das Radical zu 3 und 4 Atomen und darüber eintritt. Diese Säuren bilden sich nicht direct aus Kohlenstoff und Sauerstoff, sondern sie werden immer auf einem Umwege hervorgebracht, nämlich durch Zersetzung anderer Körper. Die bis jetzt bekannt gewordenen sind die folgenden vier: Mesoxal-säure, Mellithsäure, Rhodizinsäure und Krokonsäure. Wahrscheinlich werden in Zukunft noch mehrere entdeckt werden.

## 1. Mesoxalsäure.

Diese Säure ist von Wöhler und Liebig entdeckt worden, und gehört zu der großen Anzahl von neuen Verbindungen, welche von diesen ausgezeichneten Chemikern bei ihrer classischen Arbeit über die Zersetzungsproducte der Lithensäure (Harnsäure) durch Einwirkung von Salpetersäure entdeckt wurde. — Der eine von den Körpern, welcher dabei erhalten wird, wurde von ihnen Alloxan genannt, dessen Bereitung und Beschreibung ich erst in der Thierchemie bei der Zersetzung der Thierstoffe durch Salpetersäure mittheilen werde. Dieses Alloxan ist durch eine Folge von Verwandlungen das Material für die Darstellung der Mesoxalsäure. Wird nämlich eine kake Auflösung des Alloxans mit einer stärkern Basis im geringen Ueberschuss versetzt, so verwandelt sich das Alloxan in eine eigenthümliche Säure, die Alloxansäure, welche sich mit der Basis vereinigt, und wenn dann dieses Salz gekocht wird, so verwandelt es sich in mesoxalsaures Salz, während die übrigen Bestandtheile der Alloxansäure Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff) hervorbringen. Wenn diese Behandlung des Alloxans mit Basen sogleich in der Siedhitze geschieht, so bemerkt man diesen Uebergang nicht, sondern man erhält Urenoxyd-Ammoniak und mesoxalsaures Salz.

Liebig und Wöhler geben folgende Vorschriften für die Bereitung dieser Säure: Man löst Alloxan in Wasser auf, und tropft diese Lösung in eine Lösung von acetylsaurem Bleioxyd, welche dabei in fortwährendem Sieden erhalten werden muss. Das Bleioxyd zersetzt dann, ungeachtet der Gegenwart von Acetylsäure, das Alloxan, und es fällt basisches mesoxalsaures Bleioxyd in Gestalt eines weissen, feinen, schweren und krystallinischen Pulvers nieder, während das Urenoxyd-Ammoniak in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt, ausser dem im Ueberschuss angewandten Bleisalz und der freigegebenen Acetylsäure. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen, mit Wasser angerührt, und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die dadurch in Freiheit gesetzte Mesoxalsäure löst sich dann in dem Wasser auf und wird daraus durch Verdunsten krystallisirt erhalten.

Eine andere Bereitungsmethode dieser Säure besteht darin, dass man Alloxan in Wasser auflöst und die Lösung mit Ba

rytwasser versetzt, wodurch anfänglich ein Niederschlag entsteht, der sich wieder auflöst, der aber, wenn mehr Barytwasser hinzukommt, bleibend wird und sich allmähig in weisse glänzende Krystallblättchen verwandelt, welche alloxsaure Baryterde sind, von denen nun die Flüssigkeit mit dem Ueberschuss an aufgelöster Baryterde abgegossen wird. Man wäscht sie dann mit ein wenig Wasser ab, und kocht sie darauf mit Wasser, so lange dasselbe noch etwas auflöst. Die Lösung enthält mesoxalsaure Baryterde und Urenoxyd-Ammoniak. Nach der Verdunstung schießt daraus das Baryterdesalz zuerst an in Gestalt einer blättrigen, etwas gelblichen Masse, von der man die Mutterlauge abgießt. Darauf befreit man das Salz durch Waschen mit Alkohol von einem Rückhalt an Urenoxyd-Ammoniak. Dann werden diese Krystalle in Wasser aufgelöst und in der Lösung so genau wie möglich durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die Lösung von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirt, und in gelinder Wärme zur Krystallisirung der Säure verdunstet. In beiden Fällen muss sie ein paar Mal umkrystallisirt werden, um sie völlig rein zu erhalten.

Wöhler's und Liebig's Untersuchungen über diese Säure gingen mehr darauf hinaus, die Zusammensetzung derselben zu bestimmen, als ihre Eigenschaften auszumitteln und zu beschreiben, welche daher noch wenig bekannt sind. Sie führen darüber an, dass sie krystallisire, sehr sauer schmecke, sich leicht in Wasser löse, die Salze von Baryt, Kalk und Silber nicht eher fälle, als bis Ammoniak oder im Allgemeinen ein Alkali noch zugesetzt werde, wodurch dann basische mesoxalsaure Salze niedergeschlagen werden. Dagegen fällt sie in der Kälte neutrales acetylsaures Bleioxyd und giebt ein neutrales mesoxalsaures Bleioxyd. Wird sie in der Siedhitze gefällt, so ist der Niederschlag basisch mit der doppelten Quantität Bleioxyd. Das durch kaustisches Ammoniak aus einem Gemenge von aufgelöster Mesoxalsäure und salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagene basische Silbersalz zeigt dadurch ein charakteristisches Erkennungsmerkmal für die Mesoxalsäure, dass, wenn man die Flüssigkeit gelinde erhitzt, das gefällte Salz Kohlensäuregas unter heftigem Aufbrausen entwickelt, unter gleichzeitiger Abscheidung von reducirtem metallischen Silber. Die mesoxalsauren Salze werden durch Behandlung

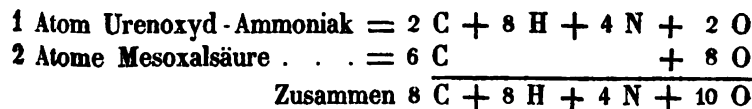
mit Salpetersäure in oxalsaure Salze verwandelt. Sie besteht aus

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . .	36,037 . . . .	3
Sauerstoff . .	63,963 . . . .	4

Atomgewicht =  $625,36 = C^3O^4$ . Ihre Sättigungscapacität ist 15,991 oder  $\frac{1}{4}$  von ihrem Sauerstoffgehalt. In ihren basischen Salzen sättigt sie die doppelte Quantität Basis, welche halb so viel Sauerstoff enthält, als die Säure. Daraus erklärt sich leicht die Eigenschaft des basischen Silberoxydsalzes, sich in Kohlensäure und in metallisches Silber zu verwandeln, weil das mit der Säure verbundene Silberoxyd gerade die Quantität von Sauerstoff enthält, welche erforderlich ist, um das damit verbundene Säure-Atom in Kohlensäure zu verwandeln.

Die krystallisirte Säure ist wasserhaltig, aber es ist noch nicht durch Versuche ausgemittelt worden, ob sie mehr als 1 Atom Wasser enthält.

Der Name Mesoxalsäure ist von μέσος, zwischen, abgeleitet, weil sich der Kohlenstoff darin auf einer Oxydationsstufe befindet, welche zwischen der Oxalsäure und dem Kohlenoxyd liegt. Ihre Bildung aus Alloxansäure erklärt sich aus Folgendem: 2 Atome wasserhaltige Alloxansäure enthalten  $= 8 C + 8 H + 4 N + 10 O$ , und daraus entstehen:



## 2. Mellithsäure.

Diese Säure kommt im Mineralreiche vor, verbunden mit Thonerde, womit sie ein in Quadrat-Octaëdern krystallisirendes Mineral bildet, welches wegen seiner honiggelben Farbe Honigstein genannt worden ist. Dieses Mineral ist bis jetzt nur an einem einzigen Orte gefunden worden, nämlich in einem Braunkohlenlager bei Artern in Thüringen, und auch da nur in sehr geringer Quantität. Die Säure darin wurde von Klaproth entdeckt, welcher dieses Mineral zuerst analysirte, und erhielt von ihm den Namen *Honigsteinsäure*. Nachher ist sie von Wöhler

studirt worden, aus dessen Arbeit darüber alles, was ich im Folgenden anführen werde, entlehnt ist. Derselbe nannte sie *Mellithsäure* von μέλι, Honig, und λίθος, Stein.

Das Mineral wird als feines Pulver mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gekocht, wobei sich kohlen-saures Gas entwickelt und die Thonerde sich abscheidet. Da das gebildete mellithsaure Ammoniak durch das Kochen sauer wird und daher etwas Thonerde aufgelöst enthält, so setzt man kaustisches Ammoniak hinzu, wodurch die Thonerde niedergeschlagen wird, die man abfiltrirt und auswäscht. Das Durchgegangene wird dann zur Krystallisation verdunstet. Das Salz, welches daraus anschießt, ist neutrales mellithsaurer Ammoniak, welches um so viel weniger löslich ist, als das saure Salz, dass, wenn die concentrirte Lösung des letztern mit kaustischem Ammoniak versetzt wird, sie zu einem Krystallmagma von neutralem Salz geseht. Das Ammoniaksalz muss mehrere Male umkrystallisirt werden, um dasselbe völlig rein zu erhalten. Die reinen Krystalle werden in Wasser aufgelöst und die Lösung mit einer Lösung von essigsäurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag, mellithsaurer Bleioxyd, wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt und durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die entstandene Lösung der Mellithsäure wird von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirt und durch Abdampfen bis zur Syrupconsistenz concentrirt, worauf sie beim fernern freiwilligen Verdunsten zu einer aus feinen, glänzenden Krystallnadeln verwebten weissen Masse eintrocknet. Eine andere Bereitungsmethode besteht darin, dass man aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Zuzusatzung von salpetersäurem Silberoxyd mellithsaurer Silberoxyd fällt, dieses auswäscht und dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis sich das Salz ganz in Chlorsilber verwandelt hat, von dem man dann die Lösung der Mellithsäure abfiltrirt. Der angewandte Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure geht beim Abdampfen weg.

Die Mellithsäure krystallisirt in feinen, dicht vereinigten weissen Prismen, hat einen scharf-sauren Geschmack, verändert sich nicht in der Luft, verträgt einen hohen Wärmegrad, selbst bis zu 300°, ohne sich zu zersetzen, schmilzt nachher, entzündet sich dann und verbrennt mit einer rufsenden Flamme unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs und Zurücklassung



von viel Kohle, die sich nur schwer verbrennen lässt. Bei der trocknen Destillation sublimirt sich ein kleiner Theil unverändert, das meiste wird zersetzt. In Wasser ist sie leicht löslich; zur Syrupsconsistenz abgedampft, krystallisirt sie erst nach längerer Zeit. Auch von kaltem Alkohol wird sie leicht aufgelöst, bei dessen freiwilliger Verdunstung sie krystallisirt. Sie wird selbst nicht von heißer Schwefelsäure zersetzt, eben so wenig von concentrirter heißer Salpetersäure, in der sie ganz unlöslich ist.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von Liebig und Wöhler durch die Analyse des bei  $180^{\circ}$  getrockneten Silber-salzes bestimmt worden; sie fanden dafür:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	50,04 . . .	4
Sauerstoff . . .	49,96 . . .	3.

Atomgewicht =  $600,48 = C^4 O^3$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalte = 16,653.

Sie ist gleichsam Oxalsäure, die noch 1 Atom Radical aufgenommen hat; denn die Oxalsäure ist =  $\text{C} + 3 \text{O}$ , die Mellithsäure =  $2 \text{C} + 3 \text{O}$ .

Die krystallisirte Säure ist wasserhaltige Mellithsäure, und verträgt  $+ 300^{\circ}$ , ohne ihr Wasser zu verlieren. Sie besteht, nach Wöhler's Analyse, aus:

	Procente.	Atome.
Mellithsäure . .	84,224 . . .	1
Wasser . . . .	15,776 . . .	1

Atomgewicht =  $712,96 = \text{H} + C^4 O^3$ . Dieses Wasser hält die Säure in ihren Salzen mit vieler Kraft zurück, so dass z. B. das mellithsaure Silberoxyd dasselbe erst bei  $+ 180^{\circ}$  verliert. Dadurch wurde Liebig bei einer mit Pelouze gemeinschaftlich über diese Säure angestellten Arbeit veranlasst, die Ansicht aufzustellen, dass diese Säure ein binäres Radical habe, zusammengesetzt aus  $C_4 H_2$ , dass also die krystallisirte Säure wasserfrei sei und aus  $C_4 H_2 + 4 \text{O}$  bestehe. Das wasserfreie Silbersalz würde nach dieser Ansicht eine Verbindung von metallischem Silber mit 2 Atomen von dem Radical der Oxalsäure sein, nicht als  $\text{C}$  betrachtet, sondern als  $\text{C}$ . Wöhler's spätere Untersuchungen haben jedoch dargelegt, dass diese Ansicht weniger wahrscheinlich ist.

## 3. u. 4. Rhodizinsäure und Krokonsäure.

Wenn man in einem Destillations-Gefäße von Schmiedeeisen, wie ich im zweiten Theile bei der Bereitung des Kaliums genauer beschreiben werde, ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle der strengsten Windofenhitze aussetzt, so reducirt die Kohle nicht allein die Kohlensäure zu Kohlenoxyd, sondern auch das Kali zu Kalium; beide verflüchtigen sich aus dem Destillationsgefäße, und werden gewöhnlich in einer Vorlage von Kupfer, die wasserfreies Petroleum enthält, aufgefangen; das Kalium condensirt sich darin, aber das Kohlenoxyd geht gasförmig weg; dasselbe enthält noch fortgeführte Theile von Kalium, und ist deshalb rauchig. So lange die Temperatur so hoch ist, dass sich das Kalium gasförmig erhält, wirken sie nicht auf einander ein, aber nachdem sich das Kalium condensirt hat, absorbirt es eine Portion Kohlenoxydgas und verwandelt sich damit in eine schwarze, kohlige Masse, die man auch hervorbringen kann, wenn wasserfreies Kohlenoxydgas über Kalium, welches fast bis zum Glühen erhitzt worden ist, geleitet wird. Wird das aus der Vorlage weggehende Gas durch Petroleum in 2 bis 3 auf einander folgende Flaschen geleitet, so setzt es Portionen von demselben schwarzen Körper ab, gebildet aus dem in dem Kohlenoxydgas schwebenden, noch nicht vereinigten Kalium. Dieser schwarze Körper ist das Material für die Bereitung der beiden Säuren, welche hier beschrieben werden sollen. Die Natur und die Zusammensetzung desselben ist noch unbekannt. Er enthält das Kalium nicht in Kali verwandelt, denn er liefert, wenn man ihn mit Wasser übergießt, ein Kohlenwasserstoffgas =  $C^2H$ , welches bereits S. 297. angeführt worden ist. Er könnte also ein Gemenge von Kohlenstoffkalium mit einer Verbindung von Kaliumsuboxyd und Kohlenoxyd sein.

Leopold Gmelin hatte zuerst auf diesen Körper aufmerksam gemacht bei Untersuchung der Producte, die durch seine Oxydation in Wasser entstehen. Er fand, dass er im Wasser ein Wasserstoffgas entwickelte, welches, wie ölbildendes Gas, mit einer klaren, leuchtenden Flamme brannte, und dass das Wasser dabei eine rothgelbe Lösung bildete, worin sich ein cochenillrothes Pulver aufgeschlämmt befand, welches durch Filtration abgeschieden werden konnte. Die Lösung

langsam verdunstet, wurde gelb, und setzte zuerst ein gelbes Kalisalz ab, von dem er nachwies, dass es eine eigenthümliche, vorher unbekannt gewesene, aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Säure enthält, welche er *Krokonsäure* (von *κρόκος*, Safran) nannte, wegen ihrer Eigenschaft, safran-gelbe Salze zu bilden; nachher schoss ein farbloses Salz an, welches oxalsaures Kali war, und in der Mutterlauge blieb kohlensäures Kali zurück.

Das rothe Pulver war, wie er fand, ebenfalls ein Kalisalz von einem unbekanntem Körper, welcher durch doppelte Zersetzung auf andere Basen übertragen werden konnte, und von dem er vermuthete, dass er, gleich dem vorhergehenden, eine aus Kohlenstoff und Sauerstoff, aber in anderen Verhältnissen, zusammengesetzte Säure sein könne. Diese Ansicht, für deren nähere Erforschung Gmelin keine weiteren Versuche anstellte, ist später von Heller vollkommen bestätigt worden. Dieser hat gezeigt, dass der schwarze Körper, von jeder fremden Einmischung befreit und dem Einfluss feuchter Luft ausgesetzt, gänzlich in ein rothes Kalisalz verwandelt wird, welches in Wasser schwerlöslich ist und eine eigenthümliche Säure enthält, die er *Rhodizinsäure* genannt hat, von *ῥοδίον*, röthen, wegen ihrer Eigenschaft, rothe Salze zu bilden \*). Lässt man die Lösung dieses Salzes einige Zeit an der Luft stehen, oder verdunstet man sie langsam, so geht es darin über in ein Gemenge von krokonsaurem und oxalsaurem Kali. Nach dieser Uebersicht komme ich nun zur besondern Beschreibung dieser Körper.

*Der schwarze kaliumhaltige Körper* kann, so lange seine Zusammensetzung nicht bekannt ist, natürlicherweise keinen Namen erhalten. Heller nennt ihn Kohlenoxydkali. Bei der Bereitung des Kaliums wird er am sichersten rein erhalten, wenn man das, was sich in der letzten Petroleumflasche abgesetzt hat, aufsammelt. Man filtrirt das Petroleum davon ab, presst den Rückstand wohl aus, wäscht die letzten Reste des Oels mit wasserfreiem Aether oder Alkohol ab, und trocknet ihn in wasserfreier Luft. Die mit Kalium gemengten Portionen befreit man so viel wie möglich durch Auslesen von Kalium,

\*) Heller nennt sie eigentlich Rhodizonsäure, abgeleitet von *ῥοδίον*, ich röthe, was nach meiner Ansicht einer kleinen Berichtigung bedarf.

reibt sie darauf mit Petroleum in einem Mörser, wobei das Kalium platt gedrückt und der schwarze Körper in ein feines Pulver zertheilt wird, welches abgeschlämmt werden kann, worauf man die Kalium-Plättchen aus dem Rückstande ausliest, der dann von neuem gerieben und abgeschlämmt wird. Auf diese Weise erhält man ihn zwar nicht völlig rein von freiem Kalium, aber doch anwendbar zur Bereitung der erwähnten neuen Salze.

In der kupfernen Vorlage sammelt sich bei der Bereitung des Kaliums die größte Portion von diesem Körper an, aber Heller bemerkt, dass er hier mit einer andern, ebenfalls schwarzen Masse vermischt sei, welche die Eigenschaft besitzt, bei der Oxydation auf Kosten des Wassers eine braune, extractähnliche Masse, von anderer Natur, als das rothe und gelbe Salz, zu geben, und welche bei der Oxydation der ganzen Masse in Wasser in der Mutterlauge zurückbleibt, nachdem jene Salze daraus angeschossen sind. Aber dieser schwarze Körper und die Producte seiner Oxydation sind bis jetzt noch gar nicht untersucht worden, wiewohl auch ihre Kenntniss wahrscheinlich von Wichtigkeit wäre.

Heller erwähnt noch einer andern Art, den schwarzen Körper frei von Kalium zu bekommen; man soll nämlich bei der Bereitung des Kaliums einen so großen Ueberschuss von Kohle gegen das kohlen saure Kali nehmen, dass kein Kalium übergeht, sondern dass dieses mit Kohle verbunden in dem eisernen Gefäß zurückbleibt, wobei sich nur der schwarze Körper in der Vorlage ansammelt. Fängt man ihn dann auf, ohne Petroleum in der Vorlage zu haben, so bekommt man ihn sogleich rein und trocken. Allein dies kann sehr gefährlich werden, denn in diesem Zustande hat er eine Neigung zu explodiren, so dass er beim Herausnehmen aus der Vorlage diese leicht zerschlägt und heftige Verletzungen bewirken kann, weshalb es immer am besten ist, ihn in Petroleum aufzufangen.

Außerdem kann er hervorgebracht werden, wenn man Kalium in einem gläsernen Gefäß in einem Strom von trockenem und reinem Kohlenoxydgas erhitzt. Gewisse Arten von Glas benetzen sich dabei mit Kalium, welches sich nach allen Richtungen über die Oberfläche des Glases ausbreitet. Es breitet sich dabei in eine dünne Schicht mit großer Ober-

fläche aus, die sich leicht mit Kohlenoxydgas sättigt. Breitet es sich aber nicht aus, sondern bleibt es kugelförmig, so glückt es selten, dasselbe mit dem Gas gesättigt zu erhalten, wenn man es nicht so stark erhitzt, dass es sich von Innen aus verflüchtigt. In jeder Beziehung ist diese Bereitungsmethode unnöthig kostbar, da er bei der Bereitung des Kaliums in so großer Menge erhalten wird. Das Kalium wird bei der ersten Einwirkung des Kohlenoxydgases grün und darauf allmählig dunkler, bis es sich in eine schwarze, zusammenhängende Masse verwandelt hat, die sich ziemlich leicht von dem Glase ablösen lässt. Bei der Vereinigung findet keine Feuererscheinung statt.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind wenig bekannt. So lange er noch warm ist, hat er die gefährvolle Eigenschaft, beim Hinzukommen eines fremden Körpers leicht und mit starkem Knall zu explodiren, wobei nicht die ganze Masse an der Explosion Theil nimmt, sondern ein Theil mit Funkensprühen brennend umhergeworfen wird, während ein anderer Theil unverändert zurückbleibt. Worin diese Explosion besteht, und welche gasförmige Stoffe dabei mit so großer Heftigkeit entwickelt werden, ist nicht bekannt. Nachdem er kalt ist, kann man ihn in Wasser werfen, ohne Gefahr einer Entzündung, wenn er frei von freiem Kalium ist. Wie er sich zu wasserfreier Luft, in Sauerstoffgas, zu Schwefel, Phosphor, Salzbildern und anderen Körpern verhält, ist nicht untersucht.

Wie erwähnt, ist seine Zusammensetzung noch nicht ausgemittelt. Aber die Kenntniss derselben ist von größter theoretischer Wichtigkeit. Er repräsentirt vermuthlich eine Klasse von Verbindungen, von welchen wir erst durch ihn einen Begriff erhalten. Ohne diese Kenntniss wissen wir noch nicht die richtige Erklärung der Kalium-Reduction durch Kohle aus kohlen-saurem Kali. Es ist sehr wahrscheinlich, dass seine Bildung dabei eine wesentliche Bedingung ist. 2 Atomgewichte Kohle reduciren 1 At. kohlen-saures Kali zu 1 At. Kalium und 3 At. Kohlenoxydgas. Da wir nun wissen, dass Kalium und Kohlenoxydgas sich in höherer Temperatur mit einander verbinden, so muss daraus folgen, dass das Kalium in dieser Verbindung mehr als 3 At. Kohlenoxydgas aufnimmt, weil sonst nur diese Verbindung entstehen würde. Nimmt es 6 At. Kohlenoxydgas auf, so bekommt man die Hälfte des Kaliums frei,

nimmt es noch mehr auf, so vergrößert sich die Menge des freien Kaliums in demselben Verhältniss. Die Bestimmung der Zusammensetzung dieses Körpers glückt ohne Zweifel am besten durch Wägung des Kaliums vor und nach der Sättigung mit Kohlenoxydgas, und Verbrennung der Verbindung in Sauerstoffgas zu kohlenurem Kali und Kohlensäuregas. Erst wenn die relativen Proportionen der Bestandtheile bekannt sind, kann es sich der Mühe lohnen, über die Art ihrer Zusammenpaarung eine Vermuthung auszusprechen.

In wasserhaltiger Luft verwandelt er sich allmählig in rhodizinsaures Kali, wobei er roth oder bisweilen schwarzbraun wird. In Wasser oxydirt er sich zu derselben Verbindung unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff. Heller giebt folgende Vorschrift zur Darstellung dieses Salzes.

Nachdem man den schwarzen Körper abgeschlämmt und derselbe sich zu Boden gesetzt hat, wird das Petroleum abgegossen; man sammelt ihn nun auf einem Filtrum, lässt das Petroleum abtropfen, presst ihn zwischen vielfach zusammengelegtem Löschpapier, und rührt die gepresste Masse mit starkem Alkohol an. Die kleine Menge von Wasser, welche dieser enthält, oxydirt den Rückstand von Kalium darin zu Kalihydrat, und wirkt auch auf den schwarzen Körper, welcher die braune extractähnliche Substanz liefert, die vom Alkohol aufgelöst wird, so wie sie sich bildet. Sobald die Gasentwicklung aufgehört und der Alkohol sich geklärt hat, wechselt man ihn mit anderm Alkohol, und fährt mit dieser Erneuerung des Alkohols fort, so lange man findet, dass er alkalisch oder gefärbt wird. Wenn dies nicht mehr stattfindet, wird der zuletzt aufgegossene Alkohol abgegossen und die feuchte Masse auf Glas oder Porcellan ausgebreitet und dem Einfluss der Luft überlassen; hierbei verwandelt sie sich allmählig in ein rothes Pulver, welches an verschiedenen Stellen verschiedene Nüancen hat. Dies ist nun neutrales rhodizinsaures Kali, ohne Rückstand in vielem Wasser auflöslich.

Lässt man den schwarzen Körper sich in flüssigem Wasser oxydiren, so ändert er sich ebenfalls in rhodizinsaures Kali um, unter Entwicklung einer brennbaren Gasart; ein Theil des neugebildeten Salzes löst sich dabei mit rothgelber Farbe in dem Wasser auf, ein anderer bleibt in Gestalt eines cochenillrothen Pulvers ungelöst, welches sich jedoch in noch

mehr Wasser auflöst, ohne Zurücklassung von Kohle. Das letztere findet jedoch mit der Verbindung statt, welche künstlich durch Erhitzen von Kalium in Kohlenoxydgas gebildet worden ist, wiewohl die ungelöste Menge von Kohle sehr gering ist. Wenn gleich die Einwirkung des Wassers auf den schwarzen Körper viel schneller vor sich geht, als die der Feuchtigkeit der Luft, so zieht man doch den letztern Weg vor, aus dem Grunde, weil das Salz, einmal in Wasser aufgelöst, nach nicht sehr langer Zeit in krokonsaures und oxalsaures Kali übergeht, und man erhält fast nichts anderes als diese, wenn der schwarze Körper durch Alkohol nicht völlig von freiem Kalium befreit worden war, welches sich dann bei der Auflösung in Hydrat verwandelt, das die Verwandlung beschleunigt.

Das Gas, welches hierbei entwickelt wird, enthält Kohlenstoff und Wasserstoff. Heller giebt an, dass zuerst ölbildendes Gas komme und hierauf Kohlenoxydgas, welches mit blauer Flamme verbrenne. Diese Beobachtung würde, wenn sie richtig ist, darlegen, dass zuerst eine Verbindung entstände unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff, und dass diese hierauf, wenn die Flüssigkeit davon eine gewisse Portion aufgelöst hat, zersetzt zu werden anfangt mit Entwicklung von Kohlenoxydgas; denn, wenn die Entwicklung der Gase auf der Bildung eines und desselben Products beruhte, so würden sie sich gleichzeitig und vermischt entwickeln.

Die *Rhodizinsäure* wird aus dem festen Kalisalz auf die Weise erhalten, dass man es mit einer kleinen Menge wasserfreien Alkohols übergießt, worin es unlöslich ist, und dazu Schwefelsäure mischt, die vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, damit sie nicht schwefelsaures Aethyloxyd bilde. Man digerirt das Gemisch gelinde, wobei sich die Schwefelsäure mit dem Kali verbindet, während sich die Rhodizinsäure ohne Farbe in der Flüssigkeit auflöst. Ist ein Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugekommen, so kann dieser weggenommen werden, entweder durch mehr hinzugefügtes Kalisalz, oder durch Eintropfen von Barytwasser, womit man aufhört, wenn der anfänglich weisse Niederschlag durch blassroth in schön carminroth übergeht. Die Flüssigkeit liefert nach dem Verdunsten bis zu einer gewissen Concentration farblose Nadeln oder Körner von Rhodizinsäure. Ein geringer

Ueberschuss von Schwefelsäure ist dabei unbedenklich, weil er in der Mutterlauge zurückbleibt.

Diese Krystalle haben folgende Eigenschaften: Sie schmecken säuerlich, zusammenziehend, besitzen keinen Geruch, röthen Lackmus, werden in der Luft nicht verändert, ertragen + 100° ohne Veränderung, werden aber in höherer Temperatur zerstört, wobei sie erst grau werden und sich, ohne Rückstand zu lassen, in flüchtige Producte verwandeln. Aber diese flüchtigen Producte sind nicht untersucht worden, es ist nicht einmal angegeben, ob sich Wasser darunter befindet, so dass es unbekannt ist, ob die Krystalle wasserfreie oder wasserhaltige Rhodizinsäure sind. Im letztern Falle wäre es ein bemerkenswerther Umstand, dass rhodizinsaures Wasser farblos wäre, während alle anderen rhodizinsauren Verbindungen gefärbt sind. Die feste Säure ist ohne Farbe in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich. Die Lösung in Alkohol konnte lange verwahrt werden, ohne dass sich Zeichen von Zersetzung zu erkennen gaben. Wird eine Lösung der Säure auf die Haut getropft, so entsteht ein rother, in Wasser auflöslicher Fleck, vermuthlich durch milchsaures Alkali, dessen Säure theilweise von der Rhodizinsäure ausgetrieben wird. Dasselbe soll sich auch auf Papier zeigen, vermuthlich durch Zersetzung des darin zurückgebliebenen Alauns. Concentrirte Säuren zerstören die Rhodizinsäure sogleich.

Heller analysirte die Verbindung mit Bleioxyd, welche durch Vermischung einer frischen Auflösung von rhodizinsau-rem Kali mit einer Auflösung von essigsau-rem Bleioxyd erhalten wird. Bei der Verbrennung zeigte sich kein Wasser und das Resultat des Versuchs war:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	4,670 . . .	3 . . .	4,667
Sauerstoff . . .	16,425 . . .	8 . . .	16,285
Blei . . . . .	78,905 . . .	3 . . .	79,048

Zieht man für 3 Atome Blei 3 At. Sauerstoff ab, so bleibt für die Bestandtheile der Rhodizinsäure 3 C + 5 O, was giebt:

	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	3 . . .	31,443
Sauerstoff . . .	5 . . .	68,557



Hiernach wäre ihr Atom  $C^3 O^5 = 729,314$ . Da das Bleisalz ein basisches zu sein schien, so wurde die Sättigungscapacität der Säure durch die Analyse des Kalisalzes bestimmt, welches aus  $2 K + C^3 O^5$  zusammengesetzt gefunden wurde; demzufolge also diese Säure, gleich der Phosphorsäure und Arseniksäure, die ebenfalls 5 At. Sauerstoff enthalten, 2 At. Basis stütigen würde, deren Sauerstoff  $\frac{2}{5}$  von dem der Säure betrüge. Aber nach späteren Versuchen von W. Thaulow ist diese Säure anders zusammengesetzt. Nach ihm enthält das Bleisalz:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	9,47	7	9,87
Sauerstoff . . .	14,36	7	12,98
Bleioxyd . . .	76,17	3	77,20.

Hiernach wäre ihr Atom  $C^7 O^7 = 1235,045$  und sie würde 42,89 Proc. Kohlenstoff und 57,11 Proc. Sauerstoff enthalten, d. h. mit dem Kohlenoxydgas gleiche procentische Zusammensetzung haben.

Heller hat die Bildung des rhodizinsäuren Kali's aus der schwarzen Masse auf folgende Weise zu erklären gesucht: Er nimmt Liebig's Vermuthung, dass der schwarze Körper aus  $2 K + 7 C$  bestehen könne, als richtig an. 2 At. Kalium zersetzen 2 Atome Wasser, dessen Wasserstoff sich mit 2 At. Kohlenstoff in  $2 CH^2$  verwandelt, wobei 2 C aus der Verbindung gasförmig abgeschieden werden. Nachdem auf diese Weise 4 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff verbraucht worden sind, bleiben 2 At. Kali mit  $3 C + 5 O$ , d. i. 1 At. rhodizinsäures Kali, übrig. Aber diese Erklärung ist unrichtig, wenn der schwarze Körper eine andere Zusammensetzung, oder das entwickelte Gas die von Davy angegebene Zusammensetzung hat, und kann also für nichts anderes genommen werden, als für eine Vermuthung, die sich auf die vermuthete Zusammensetzung des schwarzen Körpers gründet.

Die Salze der Rhodizinsäure sind roth, mit den ungefärbten Basen oft schön blut- oder carminroth, wenn sie mechanisch fein zertheilt sind.

**Krokonsäure.** Wir haben gesehen, dass die rhodizinsäuren Salze der Alkalien, so wie die Salze mit Eryterde, Strontianerde und Kalkerde, in Wasser aufgelöst, im Verlauf einiger Stunden in ein Gemenge von einem krokonsäuren und einem

oxalsauren Salz dieser Basen übergehen. Gelinde Wärme beschleunigt diesen Uebergang. Ein Ueberschuss von Alkali bringt ihn sogleich hervor.

Die Erklärung des Vorgangs muss natürlich aus der sichern Kenntniss der Zusammensetzung dieser Säuren folgen, aber die Beschaffenheit und relative Menge der Producte scheinen noch nicht mit solcher Genauigkeit untersucht zu sein, dass über diese Veränderung eine sichere Berechnung gemacht werden könnte. Die von Heller gegebene Erklärung ist zu unwahrscheinlich, um angenommen werden zu können. Er glaubt, dass 3 Atome rhodizinsaures Kali in 1 At. krokonsaures und 2 At. oxalsaures Kali verwandelt würden; aber dabei bleibt die Hälfte des Kali's, oder 3 At., und  $\frac{1}{3}$  des Sauerstoffs oder 5 At. frei, wogegen alle chemische Erfahrung ist, und dem außerdem dadurch widersprochen wird, dass niemals dabei eine Entwicklung von Sauerstoffgas wahrgenommen worden ist. Auch weifs man andererseits nicht, ob dabei eine Absorption von Sauerstoff stattfindet. Nach der von Thaulow gegebenen Zusammensetzung der Rhodizinsäure dagegen, würde 1 At. dieser Säure =  $C^7 O^7$ , gerade auf zerfallen in 1 At. Oxalsäure und 1 At. Krokonsäure. In der Flüssigkeit, woraus das krokonsaure Kali angeschossen war, fand Gmelin kohlensaures Kali neben dem oxalsauren Kali. Da er aber den schwarzen Körper nicht kaliumfrei hatte, so lässt sich daraus nichts entnehmen. Heller sagt nichts von kohlenurem Kali.

Die Krokonsäure wird, nach Gmelin, am besten rein erhalten, wenn man das durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigte Kalisalz in gepulvertem Zustand mit wasserfreiem Alkohol übergießt, der zuvor mit Schwefelsäure von 1,78 spec. Gewicht (um die Bildung von Weinschwefelsäure zu vermeiden), und zwar in einer zur gänzlichen Zersetzung des Salzes unzureichenden Menge, vermischt worden ist. Nach mehrstündiger gelinder Digestion und öfterm Umschütteln, versucht man, ob ein Tropfen der Flüssigkeit nicht mehr eine Auflösung von Chlorbarium fällt, und ist dies nicht mehr der Fall, so filtrirt man die gelbe Auflösung ab, und lässt sie durch freiwillige Verdunstung eintrocknen; die Säure bleibt dann als ein gelbes Pulver zurück; es wird in wenig Wasser aufgelöst und wieder freiwillig verdunsten gelassen, wo dann die Säure

in pomeranzgelben, durchsichtigen, theils körnigen, theils feinen, prismatischen Krystallen anschießt. Sie ist ohne Geruch, schmeckt stark sauer, zugleich zusammenziehend wie ein Eisensalz, und röthet das Lackmuspapier. Ob diese Krystalle chemisch gebundenes Wasser enthalten, ist nicht untersucht. Bei  $+ 100^{\circ}$  verändert sie sich nicht, aber bei stärkerer Hitze zersetzt sie sich und verkohlt, und die hierbei zurückbleibende Kohle verbrennt ohne Rückstand. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie ist mit übereinstimmenden Resultaten von Gmelin, Liebig und Heller analysirt worden, und besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . . .	5 . . . .	48,427
Sauerstoff . . . .	4 . . . .	51,573.

Ihr Atomgewicht ist = 775,60 und ihre Sättigungscapacität 12,892 oder  $\frac{1}{4}$  von ihrem Sauerstoffgehalt. Bis jetzt hat man nur einen Verbindungsgrad derselben mit Basen kennen gelernt.

Werden krokonsaure Salze mit Salpetersäure behandelt, so verlieren sie die Farbe unter schwacher und schnell vorübergehender Gasentwicklung, die nur durch Stickstoffoxydgas veranlasst zu sein scheint. Wird der Versuch mit dem Kalisalz gemacht und die Flüssigkeit verdunstet, so erhält man eine verworren angeschossene gelbe Salzmasse, die sich wieder ohne Farbe in Wasser auflöst, und die beim stärkern Erhitzen braun und schwarz wird und zuletzt verpufft. Durch diese Einwirkung der Salpetersäure scheint sich auf der einen Seite etwas Salpeter, und auf der andern ein Kalisalz mit einer andern Säure zu bilden, das durch überschüssiges Kali gelb gefärbt, und von Bleizucker, Kalk- und Barytwasser mit blassgelber, aber von Silber und Quecksilber mit weißer Farbe gefällt wird. Ganz dieselbe Verbindung scheint, nebst einem Antheil Chlorkalium, durch Einleitung von Chlorgas in eine Auflösung von krokonsaurem Kali zu entstehen. Jod dagegen bewirkt keine Veränderung, und auch selbst nicht Chlor, wenn nicht Wasser zugegen ist.

Wird krokonsaures Bleioxyd in Wasser durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so geschieht dies nur langsam. Die saure filtrirte Flüssigkeit ist gelbbraun und wird in Berührung mit der Luft beim Abdampfen noch dunkler; in

der Luft trocknet sie zu einer braunen, extractartigen Masse ein, worin man nur unbedeutende Spuren von krystallisirter Krokonsäure findet. Diese Masse löst sich wieder in Wasser auf, setzt an der Luft Schwefel ab, röthet stark das Lackmospapier und fällt mit brauner Farbe Kalk-, Strontian- und Barytwasser; die Niederschläge sind in Salzsäure auflöslich. Sie giebt braune Niederschläge in den Auflösungen von Zinn-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalzen, so wie auch mit der Auflösung von Alaun und Goldchlorid. Wird sie mit Kali gesättigt, so erhält man in einer braunen Mutterlauge krystallisirtes krokonsaures Kali.

Es bleibt nun noch zu untersuchen übrig, was die elektronegativen Körper sind, die durch die Einwirkung des Chlors, der Salpetersäure und des Schwefelwasserstoffs auf Krokonsäure entstehen, und die gewiss alle für die Theorie der Wissenschaft von großer Wichtigkeit sein werden.

### VIII. Borsäure.

Diese Säure findet sich in der Natur theils frei, theils mit Alkalien oder Erden verbunden, besonders aber mit dem Natron, in welcher letztern Verbindung sie das im Handel unter dem Namen Borax vorkommende Salz bildet. Freie Borsäure findet man auf der Insel Volcano und in der Gegend von Toscana, bei Sasso (woher sie bei den Mineralogen den Namen Sassolin erhalten hat) in Gruben und Sümpfen, an Abhänge einiger Anhöhen. Unter diesen Gruben ist der *Lagone cerchiajo* auf dem *Monte rotondo* die größte, ungeachtet sie nur 10 Klafter lang und 7 Klafter breit ist. Um diese Wasserbehälter herum strömen aus dem Berge Dämpfe aus, die wie das Wasser der Sümpfe selbst, Borsäure enthalten, welche von borsauerm und schwefelsauerm Ammoniak, Eisenvitriol, Gyps u. m. a. Salzen verunreinigt ist. Im Erdboden rund umher, und besonders am Rande der Gruben, wittert ein Salz aus, dessen Hauptmasse Borsäure ist, das aber zugleich Ammoniaksalze enthält, die mit borsaurer und schwefelsaurer Thonerde und mit Eisenoxyd gemengt sind. Diese Borsäure ist ein Gegenstand der Industrie geworden. Man hat daselbst eine Vorrichtung getroffen, um diese borsäurehaltigen Wasserdämpfe zu condensiren und durch deren Wärme das borsäu-

rehaltige Wasser zur Krystallisation zu verdunsten. Man hat dies so weit gebracht, dass nach Payen jährlich 750,000 Kilogrammen Borsäure in den Handel gebracht werden können. Die auf diese Weise im Handel vorkommende Säure ist nicht rein, sondern enthält nach Wittstein's Analyse folgende Bestandtheile:

Krystallisirte Borsäure, $H_3B$ , . . . . .	76,494
Schwefelsaures Manganoxydul . . . . .	Spuren
Schwefelsaures Eisenoxyd . . . . .	0,365
Schwefelsaure Thonerde . . . . .	0,320
Schwefelsaure Kalkerde. . . . .	1,018
Schwefelsaure Talkerde. . . . .	2,632
Schwefelsaures Ammoniak . . . . .	8,508
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,917
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,369
Chlorammonium . . . . .	0,298
Schwefelsäure verbunden mit Borsäure	1,322
Kieselsäure . . . . .	1,200
Krystallwasser in den Salzen . . . . .	6,557
Organische Stoffe . . . . .	Spuren
	100,000

Um die Borsäure daraus rein darzustellen, sättigt man sie mit Natron, verdunstet die Lösung und krystallisirt das Salz ein paarmal um. Man erhält dieses Salz auch im Handel unter dem Namen Borax, wonach diese Säure schon lange Zeit in der Chemie *Boraxsäure* genannt wurde, welcher Name nachher, als ihr Radical den Namen Bor erhielt, in Borsäure abgekürzt wurde.

Um aus dem Borax reine Borsäure darzustellen, löst man ihn in der 4fachen Gewichtsmenge siedenden Wassers, filtrirt die Lösung siedend heifs, und vermischt sie noch heifs mit so viel Schwefelsäure, dass sie  $\frac{1}{4}$  von dem angewandten Borax beträgt. Diese Säure wird vorher mit ein wenig Wasser verdünnt, um durch ihre Zumischung eine Vergrößerung der Hitze zu vermeiden. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Natron, wodurch die Borsäure frei wird und in der siedend heifsen Flüssigkeit gelöst bleibt, aus der sie dann beim Erkalten in Gestalt von Schuppen oder Blättern anschieft. Man nimmt sie dann auf ein Filtrum und nachdem die meiste Mutterlauge davon abgetropft ist, befreit man sie durch Wa-

schen mit eiskaltem Wasser von der noch anhängenden, lässt sie auf Löschpapier abziehen und dann trocken werden. Darauf wird die trockne Säure in einem Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt, wobei außer Wasser eine kleine Portion Schwefelsäure wegrauchet, welche damit chemisch verbunden gewesen zu sein scheint \*). Die geschmolzene Säure wird in der  $4\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge siedenden Wassers aufgelöst, woraus sie dann beim Erkalten anschießt.

Eine sicherere Bereitungsmethode der reinen Borsäure besteht darin, dass man 4 Theile Borax in 10 Th. siedenden Wassers auflöst, die Lösung mit  $2\frac{1}{2}$  Th. starker Salzsäure vermischt und dann siedend filtrirt. Die dann beim Erkalten daraus anschießende Borsäure wird durch Waschen mit ein wenig eiskaltem Wasser von der Mutterlauge befreit, getrocknet, und in der 3fachen Gewichtsmenge siedenden Wassers aufgelöst, woraus sie dann beim Erkalten anschießt. Aber auch diese Säure enthält ein wenig Salzsäure, welche in der Wärme daraus ausgetrieben werden muss. Man erhitzt sie deshalb im Wasserbade, wodurch sie verwittert, und zuletzt erhitzt man sie noch etwas stärker, ohne dass sie jedoch schmilzt, wodurch die Salzsäure ausgetrieben wird. Sie schießt in glänzenden Schuppen an, fühlt sich fettig an, hat keinen Geruch und einen schwachen, kaum säuerlichen Geschmack. Das Lackmuspapier wird davon schwach geröthet. Bei  $+ 10^\circ$  löst sie sich in 33 Theilen, bei  $+ 20^\circ$  in 25 Th. und bei  $+ 100^\circ$  in 3 Th. Wasser.

Die Borsäure verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Destillirt man ihre Lösung, so enthält das condensirte Wasser ein wenig Borsäure. Schmilzt man krystallisirte Borsäure in einem Platintiegel und stellt über die Oeffnung eine kleine Schale mit Wasser, so findet man nachher Borsäure daran sublimirt. Leitet man Wassergas über glühende Borsäure, so wird dieselbe von den Wasserdämpfen aufgenommen, und auf diesen Umstand gründet sich die Gegenwart der Borsäure in den Wasserdämpfen, welche bei Sasso hervorströmen. Sie ist beim Glühen in wasserfreier Luft vollkommen feuerbeständig. Die Ursache ihrer Verflüchtigung im Wassergas ist noch unbe-

---

\*) Man hat angegeben, dass diese Operation für den Platintiegel gefährlich sei, aber diese Angabe ist unrichtig.

kannt. Wir finden sie wieder bei der Kieselsäure, welche ebenfalls für sich feuerbeständig ist.

Die Borsäure schmilzt noch vor dem Glühen. Im geschmolzenen Zustande ist sie ein farbloses, schwerflüssiges, teigiges Liquidum, welches in Fäden ausgezogen werden kann, welche Eigenschaft sie auch ihren schmelzenden Salzen mittheilt. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem farblosen Glas. Indem die geschmolzene Borsäure zu Glas erstarrt, bekommt sie viele Sprünge, und nach Dumas' Beobachtung, ist bei Entstehung eines jeden Sprunges im Dunkeln ein momentaner Lichtschein zu bemerken, was ein elektrisches Phänomen zu sein scheint, ähnlich demjenigen, welches man bemerkt, wenn man ein an einer Kante gespaltenes Kartenblatt rasch von einander reißt.

Das specifische Gewicht der geschmolzenen Säure ist 1,83, das der krystallisirten aber beträgt 1,480. Sie löst sich im Alkohol auf, und die Lösung brennt mit einer schönen grünen Flamme. Diese Eigenschaft benutzt man häufig zur Entdeckung der Gegenwart von Borsäure, denn sie zeigt sich auch, wenn der Alkohol nur sehr wenig davon enthält. Hat man z. B. ein Salz, worin man die Gegenwart der Borsäure vermuthet, so setzt man ein wenig Schwefelsäure zu, um erstere frei zu machen, und trocknet die Masse in gelinder Wärme ein, so dass Salzsäure, welche vielleicht vorhanden und ebenfalls frei gemacht worden wäre, und welche ebenfalls der Flamme eine grünliche Farbe ertheilt, völlig wegdunstet. Die getrocknete Masse wird dann zu einem feinen Pulver gerieben, mit Alkohol übergossen und mit der Lösung, welche man dann erhält, ein wenig Baumwolle befeuchtet und angezündet. Ist der Gehalt an Borsäure sehr gering, so brennt der Alkohol lange Zeit mit seiner gewöhnlichen Farbe, aber zuletzt sieht man dann und wann eine Flammenspitze sich grün färben, worauf das Grüne immer mehr zunimmt und insbesondere dann gut zum Vorschein kommt, wenn man die Baumwolle mit einem Glasstabe stark bewegt. Dabei ist aber zu beachten, dass auch Kupfersalze dieselbe Farbe hervorbringen, und dass man sich also Gewissheit verschaffen muss, dass der Alkohol kein Kupfersalz aufgelöst enthalte. Die Auflösung der Borsäure färbt das Curcumapapier braun, ganz wie ein Alkali, und die Farbe wird durch Verdunstung des Alkohols noch brauner. Die Bor-

säure verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Alkohols, wie mit denen des Wassers, und der überdestillirte Alkohol enthält bedeutend viel Borsäure. Sie ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine der schwächsten Säuren, treibt aber in der Glühhitze die meisten flüchtigen Säuren aus.

Die krystallisirte Borsäure ist wasserhaltige Borsäure mit Krystallwasser. Bei einer gelinden Hitze verliert sie das letztere und verwittert, und bei nicht viel höherer Temperatur geht selbst das, mit der Säure als Basis näher verbundene Wasser verloren. Geschmolzene Borsäure nimmt Wasser aus der Luft auf und zerfällt in offenen Gefäßen von selbst. 100 Theile krystallisirte Borsäure enthalten 43,62 Th. Wasser, wovon  $\frac{1}{3}$  oder 14,54 Th. das basische Wasser sind.

Die Borsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Bor . . . . .	31,22 . . . . .	1
Sauerstoff . . . . .	68,78 . . . . .	3.

Atomgewicht = 436,204 =  $\text{BO}^3$  oder  $\text{B}^{\ddot{}}$ . Ihre Sättigungscapacität variirt mehr als die der meisten anderen Säuren. Sie verbindet sich mit Basen in solchen Verhältnissen, dass der Sauerstoff der Base eben so groß ist als der der Borsäure, oder dass er  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{12}$  oder endlich  $\frac{1}{18}$  davon beträgt. Versucht man zu bestimmen, welcher von diesen 6 Verbindungsgraden vorzugsweise als aus 1 Atom Base und 1 Atom Säure bestehend angesehen werden muss, so hat man einen großen Spielraum für Vermuthungen, zumal da diese Säure so wenig elektronegativ ist, dass alle ihre Verbindungen mit Alkali auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch reagiren. Inzwischen giebt es eine Verbindung, in welche die Borsäure als Basis eintritt, nämlich mit saurem tartrylsauren (weinsauren) Kali, und diese entspricht vollkommen dem Atomgewicht, welches hier angegeben wurde, wenn man annimmt, dass sich 1 At. saures tartrylsaures Kali mit 1 At. Borsäure verbunden hat. Aehnliche Verbindungen mit dem tartrylsauren Salze bilden auch arsenige Säure und Antimonoxyd, die auch 3 Atome Sauerstoff enthalten. Aber diese enthalten 2 At. Radical, wodurch eine Unsicherheit entsteht, ob die Anzahl von Bor-Atomen in der Säure 1 oder 2 ist. Für die letztere Anzahl hat man einen Beweis in dem specifischen Gewichte des Gases, welches die



Verbindung des Bors mit Chlor bildet, herzunehmen gesucht. Vergleicht man aber beide Ansichten, so erhält man für das Chlorborgas dasselbe berechnete specifische Gewicht, mit vollkommen eben so wahrscheinlichen Condensationen. Bei der Unsicherheit, welche Ansicht die richtige ist, möge also die einfachste gewählt werden.

Die Borsäure wird zuweilen in der Medicin gebraucht, und wurde von den älteren Pharmaceuten *Sal sedativus Hombergii* genannt. Die natürliche Borsäure aus Italien wird zur künstlichen Bereitung von Borax benutzt.

### IX. Kieselsäure.

Die Kieselsäure macht den häufigsten Bestandtheil der festen Masse unsers Erdkörpers aus. Sie ist der Hauptbestandtheil einer großen Menge Mineralien, unter anderen des Feuersteins, Sandsteins, Bergkrystalls, Amethysts, Chalcedons, Carneols, Achats, Opals, Chrysoprases u. s. w. Ihre Eigenschaften und ihr Verhalten gegen andere Körper wurden zuerst von dem unvergesslichen Bergmann erforscht.

Die Kieselsäure kommt ziemlich rein im Bergkrystall, auch im weissen, sogenannten Milchquarz, vor, worin sie nur durch eine unwägbare Spur von Eisenoxyd verunreinigt ist. Bei Anwendung dieser Säure zu chemischen Versuchen muss man sie jedoch gewöhnlich durch Kunst erst von allen zufälligen Beimengungen reinigen. Man erhält sie vollkommen rein, und zugleich im höchsten Grade der Vertheilung, aus der gallertartigen Kieselsäure, die sich bei Zersetzung des Fluorkieselgases mit Wasser bildet. Man wäscht diesen Niederschlag einigemal mit Wasser aus, trocknet ihn und glüht ihn nachher bei gelinder Hitze, um die letzten Spuren von Fluorkiesel auszutreiben. Die so erhaltene Kieselsäure ist so locker und leicht, dass sie vom leisesten Hauch weggeweht wird.

Außerdem pflegt man sie auch aus kieselhaltigen Mineralien, z. B. Quarz, Sand, Feldspath u. m. a., darzustellen, und zwar durch folgendes Verfahren: Das fein gepulverte Mineral wird entweder mit seinem 4fachen Gewichte kohlen-sauren Kali's zusammengeschmolzen, oder man bringt in einem Platintiegel das leichter schmelzbare Gemenge von gleichen Theilen kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Natron zum Schmelzen,

und trägt nun nach und nach das Mineralpulver in die geschmolzene Masse ein. Hierbei entsteht jedesmal ein Aufbrausen von der entweichenden Kohlensäure. Sobald dies, beim Einschütten neuer Antheile, aufhört, lässt man die Masse erkalten und löst sie in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, welche sowohl die Kieselsäure als das Alkali aufnimmt. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Nach völliger Austrocknung der Salzmasse, befeuchtet man sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, um die möglicher Weise abgesetzten Spuren von Eisenoxyd und Thonerde wegzunehmen, und wäscht nach Verlauf von einigen Stunden die saure Masse mit heißem Wasser aus. Die Kieselsäure bleibt dann zurück. Sie wird getrocknet und gegläht.

Dieses Verfahren gründet sich auf eine Eigenschaft der Kieselsäure, die sie mit der Phosphorsäure gemein hat, nämlich zwei isomerische Modificationen zu bilden, von denen die eine, die durch Verbrennung des Kiesels unmittelbar hervorgebracht wird, die Eigenschaft besitzt, auf nassem Wege nicht auflöslich zu sein, so wie die damit gebildeten Verbindungen meistens selbst nicht von den stärksten Säuren zersetzt werden. Durch die Behandlung mit dem Alkali im Schmelzen wird nun die Kieselsäure nicht allein von den Basen, womit sie verbunden war, abgeschieden, sondern sie selbst geht dabei in eine andere isomerische Modification, in <sup>b</sup>Kieselsäure, über, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, in Säuren, und selbst in nicht unbedeutender Menge in Wasser, auflöslich zu sein. Indem das neu gebildete kieselsaure Alkali mit verdünnter Salzsäure zersetzt wird, löst sich die Kieselsäure auf; allein beim Verdunsten der Auflösung geht die Kieselsäure allmählig in ihre ursprüngliche Modification über, gesteht dabei zuweilen, gleich einer Leim-Auflösung, zu einer zitternden Gallerte, und ist dann nach völliger Eintrocknung sowohl in Säuren als in Wasser unlöslich.

Die <sup>a</sup>Kieselsäure ist in diesem Zustande weiß, pulverförmig, rauh im Anfühlen, knirscht zwischen den Zähnen, und ist im Wasser, in Säuren und den meisten Flüssigkeiten in der Regel vollkommen unlöslich. Ihr specifisches Gewicht ist = 2,66. Sie ist in der strengsten Hitze unserer Oefen unschmelzbar; vor der Flamme einer Weingeistlampe aber, durch welche Sauerstoffgas geblasen wird, schmilzt sie zu ei-

nem hellen farblosen Glase. Nach Gaudin ist sie so dickfließend wie die Borsäure, so dass sie in Fäden ausgezogen werden kann, eine Eigenschaft, die sie auch den geschmolzenen kiesel-sauren Verbindungen mittheilt, wie z. B. dem Glas. Nach dem Erkalten ist die Kieselsäure klar und durchsichtig. Lässt man einen Tropfen von geschmolzener Kieselsäure in Wasser fallen, so entsteht um ihn herum ein heftiges Sieden; der Tropfen zerspringt nicht durch die heftige Abkühlung, sondern er bleibt klar und hat einen solchen Zusammenhang erhalten, dass er auf einer Unterlage von Stahl durch einen Schlag mit einem Hammer von Stahl in beide einen Eindruck macht, ohne zu zerspringen; oder zerspringt er, so bildet er nicht kleine Splitter, wie rasch abgekühltes Glas, sondern grössere Stücke mit äusserst glänzenden Bruchflächen. Fein ausgezogene Fäden von Kieselsäure sind sehr elastisch und können um den Finger gewickelt werden, ohne zu zerbrechen, worauf sie sich wieder vollkommen gerade strecken. Diese Eigenschaft bekommen sie in einem noch höhern Grade, wenn man sie weifsglühend in kaltes Wasser taucht. Erhitzt man sie aber in einem am untern Ende verschlossenen Platinrohr bis zum Weifsglühen, und kühlt dasselbe dann rasch in Wasser ab, so zerspringen sie hier und da und werden mit Rissen erfüllt.

Die Kieselsäure ist feuerbeständig, aber sie lässt sich, wie die Borsäure, mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Gaudin führt an, dass um eine Kugel von Kieselsäure, die man vor einer mit Sauerstoffgas angeblasenen Alkohollampe schmilzt, wobei sich also während der Verbrennung viel Wasser bildet, ein schwacher aber sichtbarer Rauch entsteht, der sich in Gestalt eines weissen Ueberzugs auf benachbarte Körper niederschlägt. In dem obern Theil der Hohöfen findet man häufig nierenförmige, auf dem Bruch schneeweisse und feinfaserige Massen von Kieselsäure, deren Bildung ein Räthsel war, bis Jeffreys fand, dass bei dem Einleiten eines starken Stroms von Wasserdämpfen in einen Fayence-Ofen, in welchem die Temperatur so hoch war, dass Gusseisen darin schmolz, sich Kieselsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigte und um die Oeffnung des Rauchfangs in Gestalt eines weissen Schnees sublimirte, wo sie pfundweise gesammelt werden konnte.

In der Natur kommt die Kieselsäure häufig krystallisirt

vor. Ihre Grundform ist ein dem Würfel sich näherndes Rhomboëder. Ihre gewöhnlichste Gestalt ist ein sechsseitiges Prisma mit sechsflächiger Zuspitzung. Zuweilen fehlt das Prisma, und die Zuspitzungen bilden dann eine doppelt sechsseitige Pyramide.

**Kieselsäure.** Man erhält sie auf mehrfache Weise. In ihrem reinsten Zustande bildet sie sich durch Oxydation von Schwefelkiesel auf Kosten von Wasser; es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und die **Kieselsäure** löst sich im Wasser auf. In concentrirtem Zustand geseht die Lösung bald in einer gallertartigen Masse. Man erhält sie ferner, wenn man Fluorkieselgas von Wasser aufsaugen lässt, wobei sich die **Kieselsäure** in Gestalt einer gelatinösen Masse in Menge absondert. Diese Masse ist in Wasser löslich, wiewohl dazu eine große Menge erforderlich ist. Die Lösung ist geschmacklos und röthet nicht das Lackmuspapier; beim Verdunsten setzt sie die Kieselsäure in Gestalt einer weissen, erdigen, nicht im mindesten krystallinischen Masse ab, die von neuem in Wasser löslich ist. Hatte man die Lösung während des Abdampfens mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure vermischt, so ist die zurückbleibende Kieselsäure in die unlösliche Modification übergegangen. Die feuerbeständigen Alkalien dagegen, sowohl die Hydrate als die kohlen-sauren, verwandeln auch auf nassem Wege die Kieselsäure in **Kieselsäure**. Kocht man z. B. feingeriebene Kieselsäure mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali oder Natron, so verwandelt sie sich nach und nach in **Kieselsäure** und löst sich auf. Das kohlen-saure Alkali zersetzt sich dabei nicht, und es entwickelt sich kein Kohlen-säuregas. Ist die Lösung concentrirt, so geseht sie beim Erkalten zur Gallerte. Verdünnt man die Lösung mit siedendem Wasser, so bleibt die Kieselsäure, selbst nach dem Erkalten, aufgelöst; erst nach einiger Zeit setzt sich ein wenig ab, wenn das kohlen-saure Alkali gesättigt war. Das Alkali in dieser Lösung kann man vollständig mit einer Säure sättigen, ohne dass sich Kieselsäure abscheidet, zum Beweis, dass sie darin nicht vom Alkali, sondern vom Wasser aufgelöst erhalten wird. — Dieser Art der Auflösung scheint sich die Natur zu bedienen, um wenigstens die größeren Mengen von Kieselsäure aufzulösen, die man in den alkalischen heißen Quellwassern aufgelöst findet. In den nicht alkalischen scheint sie vom bloßen Wasser auf-

blöst zu sein; denn alle unsere Quellwasser enthalten Kieselsäure, und zuweilen macht sie die größte Menge der darin enthaltenen fremden Bestandtheile aus. Nur durch Verdunstung des Wassers lässt sie sich daraus abscheiden. In dem heißen alkalischen Quellwasser von Reikum auf Island fand Klaproth 9 Gran Kieselsäure auf 100 Cubikzoll Wasser; und die sich schmelzenden Springquellen des Geyser's auf derselben Insel setzen beim Erkalten und Verdunsten des Wassers auf den Seiten des Kraters eine, häufig opalartige Steinkruste, den sogenannten Kieselsinter oder Kieseluff, ab, der aus Kieselsäure mit  $1\frac{1}{2}$  Procent Thonerde und  $\frac{1}{2}$  Procent Eisenoxyd besteht; und endlich, so haben wir triftige Gründe, zu vermuthen, dass der größte Theil der Bergkrystalle (krystallisirte Kieselsäure), und alle Achate und Chalcedone sich aus einer Auflösung in Wasser abgesetzt haben.

Wiewohl die meisten natürlich vorkommenden kieselsauren Salze die Kieselsäure in ihrer unlöslichen Modification enthalten, so giebt es doch auch manche, welche Kieselsäure enthalten, und diese bilden eine ganz eigenthümliche Klasse von Mineralien, welche man wegen ihres abweichenden Verhaltens mit der gemeinschaftlichen Benennung Zeolithe bezeichnet hat. Sie werden nämlich auf nassem Wege von den Säuren zersetzt, und lösen sich darin vollständig auf, wenn die Säuren verdünnt genug sind. Einige natürliche kieselsaure Salze gehen durch Schmelzen in Kieselsäure über, z. B. das Granatgeschlecht. Es ist nicht das Schmelzen an sich, sondern die Einwirkung der Basen beim Schmelzen, welche hier den Uebergang von Kieselsäure in Kieselsäure veranlasst.

Nachdem die Kieselsäure durch Schmelzen mit Alkali in Kieselsäure übergeführt worden ist, kann sie in Säuren aufgelöst werden; die so erhaltene geschmolzene Masse wird überhaupt von Säuren, und besonders von Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst. Beim Verdunsten scheidet sich die Kieselsäure wieder aus, und die Lösung erstarrt anfangs zu einer durchscheinenden, wasserhellen Gallerte, die so steif ist, dass man das Gefäß umwenden kann, ohne dass etwas herausfällt. Diese Gallerte bekommt nachher beim fernern Abdunsten Risse und wird einem trocknen Gummi ähnlich. Nach völliger Austrocknung bildet die Masse ein weißes Pulver, aus welchem die Kieselsäure weder im Wasser, noch in Säuren aufgelöst wer-

den kann. Sie enthält in diesem trocknen Zustande einen Antheil Wasser, den sie beim Glühen fahren lässt, aber dieses Wasser ist gleichwohl immer hygroskopisch, und ich habe nicht finden können, dass es eine solche Verbindung der Kieselsäure mit Wasser gebe, welche den wasserhaltigen Säuren entspräche.

Bei gewöhnlicher Lufttemperatur ist sie die schwächste aller Säuren. Sie löst sich, wie schon erwähnt, beim Kochen in kohlenurem Kali oder Natron, ohne daraus die Kohlesäure auszutreiben. Aber bei hohen Temperaturen treibt sie alle flüchtigen Säuren, selbst die Schwefelsäure aus.

Bloß eine einzige Säure löst die trockene oder gegläute Kieselsäure auf, nämlich die Fluorwasserstoffsäure, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Die Kieselsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kiesel . . .	48,04 . . .	1
Sauerstoff . . .	51,96 . . .	3.

Atomgewicht = 574,312 =  $\text{SiO}_3$  oder  $\text{Si}$ . Ihre Sättigungscapazität variirt ganz so, wie die der Borsäure. Der Sauerstoff der Base ist entweder eben so groß, wie der der Kieselsäure, oder er ist  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$  von dem der Säure und darüber, ohne dass man aus den Eigenschaften der Salze einigen Grund hat zu entscheiden, welches die Verbindung von 1 Atom Base und 1 At. Säure ist. Dem zu Folge hat man vermuthet, dass das Atom der Säure 1, 2 und 3 At. Sauerstoff enthalten könne. Die erstere Annahme, oder 1 At. Sauerstoff, ist jedoch unzulässig, denn dann würde der Feldspath, die allgemeinste aller im Mineralreiche vorkommenden kieselsauren Verbindungen, eine Verbindung von 1 At. Thonerde mit 9 At. Kieselsäure sein, was ganz beispiellos ist. Die Vermuthung von 2 At. Sauerstoff hat viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich, weil es viele natürliche kieselsaure Verbindungen giebt, in welchen die Säure zweimal so viel Sauerstoff enthält, wie die Base, und weil die Verbindung des Kiesels mit Fluor und Fluorwasserstoffsäure, so wie die Salze, welche sie zusammen hervorbringen, nach dieser Ansicht am einfachsten erklärt werden. Inzwischen scheint die Analogie der Kieselsäure in den Sättigungsgraden mit der Borsäure, die Allgemeinheit der Verbin-

ungen, in welchen die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält als die Base, so wie die Verbindungen, in welchen die Kieselsäure sechsmal so viel Sauerstoff enthält als die Base, in denen, wenn die Säure nur 2 At. Sauerstoff enthielte, 1 At. Basis mit 3 At. Kieselsäure verbunden sein würde, in welcher Beziehung andere Beispiele fehlen, alle diese Umstände, sage ich, scheinen dafür zu sprechen, dass die oben angeführte Constitution der Kieselsäure, nach welcher sie 3 At. Sauerstoff enthält, vorzugsweise angenommen zu werden verdient. In Betreff der Frage aber, ob die Kieselsäure 1 oder 2 At. Radical enthält, so kann das eine eben so wahrscheinlich sein wie das andere, und wir müssen uns dabei, wie bei der Bor-säure, damit begnügen, vorläufig das Einfachste als das Wahrscheinlichste anzunehmen.

Die Kieselsäure macht einen wesentlichen Bestandtheil des Glases aus, welches als ein Gemenge von Silicaten oder kiesel-sauren Salzen von Kali, Natron, Kalk, und bisweilen Eisen-oxydul und Bleioxyd, welche zusammengeschmolzen sind, zu betrachten ist. Beim kiesel-sauren Natron werde ich noch besonders vom Glase und seiner Zusammensetzung sprechen. Ferner ist sie ein wesentlicher Bestandtheil vom Fayence und Porzellan, wovon ich bei der kiesel-sauren Thonerde das Nähere anführen werde; eben so macht sie einen Bestandtheil des Mörtels aus. Als Bergkrystall, Chrysopras und Opal wird sie, geschliffen, als Schmuck gebraucht, und bildet so die weniger kostbaren Edelsteine. Man schleift auch Chalcedon, Carneol und Achat zu verschiedenem Endzwecke, z. B. zu chemischem Behufe, zu harten Reibschalen, Mörsern und Reibplatten. Die verschiedenen Farben, welche die Kieselsäure in diesen Mineralien angenommen hat, rühren von der Einmischung fremder Substanzen her. Die violette Farbe des Amethysts wird von Manganoxyd verursacht, die grüne des Chrysoprases von Nickel-oxyd, und die rothe des Carneols, nach Gaultier de Claubry's Angabe, von einer kohlehaltigen Substanz, die wie die organischen Producte durch Glühen zerstörbar ist.

---

## SAEÜREN MIT ZUSAMMENGESETZTEM RADICAL.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass Cyan ein zusammengesetzter Körper ist, der in seinen chemischen Eigenschaften den einfachen Körpern Chlor, Brom und Jod gleicht. Da sich dieser Körper mit Sauerstoff zu Cyansäure vereinigt, so giebt er uns einen Begriff von einer Säure mit zusammengesetztem Radical. Dieselbe kann ohne Beihülfe von organischen Körpern hervorgebracht werden, was mit sehr wenigen von diesen Säuren der Fall ist.

In der organischen Natur kommt eine große Menge von Säuren vor, die den Säuren mit einfachem Radical so vollkommen ähnlich sind, dass es klar zu sein scheint, dass sie als mit diesen ganz analog zusammengesetzt betrachtet werden müssen, d. h. bestehend aus einem Radical in Verbindung mit Sauerstoff. Aber da sie aufser dem Sauerstoff zwei oder drei einfache Grundstoffe enthalten, so muss dieses Radical gleichwie in der Cyansäure, aus diesen Grundstoffen zusammengesetzt sein, und es muss also eine große Anzahl von zusammengesetzten Radicalen geben.

Der Grund der hauptsächlichsten Verschiedenheiten zwischen der Chemie der unorganischen und der der organischen Körper liegt darin, dass in den ersteren die oxydirten Körper unzerstörbare und unveränderliche Radicale haben, während in den letzteren, zusammengesetzte Radicale enthalten sind, welche eben so leicht zerstörbar sind, wie die Verbindungen, die sie mit Sauerstoff oder mit anderen Körpern eingehen.

Bis jetzt können nur sehr wenige von diesen zusammengesetzten Radicalen für sich dargestellt oder, wie wir es nennen, aus ihren Verbindungen mit Sauerstoff reducirt werden, weil die Mittel, welche uns hier zu Gebote stehen, zugleich auf den Zusammenhang zwischen den Bestandtheilen des Radicals und auf die Vereinigungskraft zwischen diesem und dem Sauerstoff einwirken, wodurch die Bestandtheile des Radicals theils für sich oxydirt werden, theils in Verbindungen von veränderter Zusammensetzung und von größerem Bestand eintreten. Selbst die elektrische Säule versagt uns hier ihren Dienst; denn entweder übt sie gar keine Wirkung aus, oder auch sie erzeugt Verbindungen in anderen Verhältnissen. Die



Idee von der Existenz solcher organischen Radicale in der organischen Natur würde nichts weiter als eine bloße Vermuthung sein, wenn es uns nicht bei einigen Radicalen geglückt wäre, sie unverändert aus der Verbindung mit Sauerstoff in Verbindungen mit Schwefel oder mit Salzbildern überzuführen, oder ähnlich beschaffene Verbindungen der Säure mit dem Superchlorid ihres Radicals hervorzubringen, wie wir es im Vorhergehenden bei den Säuren und Superchloriden von einfachen Radicalen gesehen haben. Dadurch ist die Idee von zusammengesetzten Radicalen zu etwas mehr als einer bloßen wahrscheinlichen Hypothese geworden. Sie hat denselben Grad von Sicherheit, wie die Existenz von Fluor als Grundstoff; dieses ist noch niemals isolirt dargestellt worden, aber wir können es beliebig aus einer Verbindung in die andere überführen und haben dadurch absolute Gewissheit von der Existenz des Grundstoffs Fluor.

Die Idee von zusammengesetzten Radicalen hat jedoch noch nicht allgemein das Bürgerrecht in der Wissenschaft erlangt, und sie ist, ungeachtet ich schon seit 1817 in den vorhergehenden Auflagen dieses Lehrbuchs bei der Beschreibung der Säuren diese in Säuren mit einfachen und in Säuren mit zusammengesetztem Radical getrennt habe, von sehr wenigen Chemikern angenommen worden. Die Meisten paaren die Bestandtheile der organischen Oxyde nach Gutdünken und unter einander sehr abweichend zusammen.

Die zusammengesetzten Radicale enthalten am gewöhnlichsten 2 oder 3 Grundstoffe. Die Beispiele, welche ich weiter unten von 4 anführen werde, stehen noch ganz allein da und können vielleicht eine andere Zusammensetzungsart ausdrücken, daher sie noch nicht als sichere Beweise für die Existenz von zusammengesetzten Radicalen mit 4 Grundstoffen angeführt werden können. Gewiss können wir nicht a priori erklären, dass es nicht Radicale geben könnte, welche noch mehr Grundstoffe enthalten, aber so weit bis jetzt unsere Erfahrung reicht, haben wir keinen Grund, deren Existenz zu vermuthen.

Die Grundstoffe, welche am gewöhnlichsten die Bestandtheile der zusammengesetzten Radicale ausmachen, sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Wir haben außerdem einige wenige Beispiele, wo auch Schwefel und Arsenik Be-

standtheile zusammengesetzter Radicale sein können. Ob noch andere Grundstoffe in diese Art von Verbindungen eingehen können, ist noch ganz unbekannt. Die Auswechselungen von Salzbildern gegen Wasserstoff, welche man in den letzteren Zeiten hervorzubringen gelernt hat, könnten allerdings anzudeuten scheinen, dass auch sie Bestandtheile von zusammengesetzten Radicalen ausmachen könnten. Aber da wir im Vorhergehenden gesehen haben, dass sich die Salzbilder zugleich mit Sauerstoff und mit einfachen Grundstoffen vereinigen können, und dass in diesen Verbindungen die Salzbilder offenbar eine andere Rolle spielen, wie die eines Bestandtheils in einem zusammengesetzten Radical, so möchte es wohl, wenigstens so weit unsere Erfahrung bis jetzt reicht, übereilt erscheinen, auf diese Weise entstandene Verbindungen als etwas Anderes zu betrachten, wie Verbindungen von ähnlicher Art wie die, welche entstehen, wenn sich Chlor direct, oder durch Auswechslung gegen einen andern Körper als Wasserstoff, mit einem einfachen Körper und mit Sauerstoff vereinigt, d. h. als eine Verbindung von einem Chlorid mit einem Oxyd. Einige Chemiker nehmen an, dass auch Sauerstoff in ein zusammengesetztes Radical eintreten könne. Eine solche Ansicht ist von derselben Art, wie wenn man die schweflige Säure für das Radical der Schwefelsäure oder das Mangansuperoxyd für das Radical der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radical sein. Es liegt in dem Begriff des Worts Radical, dass dasselbe den Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist.

Die Bildung dieser zusammengesetzten Radicale beruht auf den elektrisch chemischen Gegensätzen der vereinigten Grundstoffe. Ein Radical ist also ein zusammengesetzter Körper der ersten Ordnung, wenn es aus zwei Grundstoffen besteht, wobei es gewöhnlich leicht zu beurtheilen ist, welcher Bestandtheil das elektronegative und welcher das elektropositive Element ist. Wenn drei Grundstoffe darin mit einander vereinigt sind, so ist diese Beurtheilung nicht so leicht. In den meisten Fällen dürften dieselben als zusammengesetzte Atome anderer Ordnungen anzusehen sein, worin, wenn die drei Grundstoffe Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff sind, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen den elektropositiven und der Stickstoff den elektronegativen Bestandtheil ausmachen; oder sie werden

von Kohlenwasserstoff mit Kohlenstickstoff oder mit einer Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff ausgemacht. Wir haben zusammengesetzte Radicale, welche aus Cyan mit Schwefel oder mit Selen bestehen, und welche sich beinahe unmittelbar daraus zusammensetzen lassen. Sie bestehen also aus einem einfachen Radical verbunden mit einem zusammengesetzten. Ein zusammengesetztes Radical, welches Kakodyl genannt wird, und welches Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsenik enthält, besteht offenbar aus Arsenikwasserstoff, verbunden mit einem andern Radical, dem Acetyl, und es wird indirect durch Vereinigung beider hervorgebracht. Da sich ein einfaches Radical mit einem zusammengesetzten vereinigen kann, so liegt nichts Unwahrscheinliches darin, dass sich auch zwei zusammengesetzte Radicale zu einem dritten zusammengesetzten Radicale vereinigen können. Aber wir sind hier noch zu sehr Anfänger, als dass wir darüber etwas Anderes als Vermuthungen aufstellen könnten.

Versucht man diese Radicale im isolirten Zustande kennen zu lernen, so hat man fast unüberwindliche Hindernisse zu bekämpfen. Eins von diesen ist die in der organischen Zusammensetzung so häufig vorkommende Isomerie. Es ist denkbar, dass ein Radical, welches sich aus seiner Verbindung mit Sauerstoff nicht ausscheiden lässt, ohne sich zu zersetzen, auf andern Wegen hervorgebracht werden kann. Aber da die Identität in der Zusammensetzung nichts beweist, so kann es daraus nicht erkannt werden, weil es ein damit isomerischer Körper sein kann. Wenn es dann nicht, entweder allein oder in gemeinschaftlicher Auflösung mit Alkali, oxydirt wird, und nicht die Säure hervorbringt, als deren Radical es angesehen wird, so hat man keinen Beweis dafür, dass es sich so verhält. Aber es ist ein weniger gewöhnliches Verhalten, dass das Vereinigungsstreben zum Sauerstoff auf diese Weise in Wirksamkeit kommt, und wendet man zur Bewirkung der Oxydation Salpetersäure, Säuren des Chlors, Superoxyde der Metalle und ähnliche Körper an, so findet es häufiger statt, dass das Radical dadurch zersetzt wird, als dass es sich unverändert in eine Säure verwandelt.

Ein anderes Hinderniss, welches noch tiefer eingreift, weil es auch die theoretische Berechnung der Zusammensetzung eines Radicals unmöglich macht, besteht darin, dass in der or-

ganischen Chemie weit häufiger, als in der unorganischen, die Verbindungsart vorkommt, welche wir gepaarte Säuren genannt haben, und welche häufig auch zwischen solchen organischen Oxyden stattfindet, die weder saure noch basische Eigenschaften äußern. So leicht auch dieser Zustand erkannt werden kann, wenn das Radical der Säure ein Körper ist, der selten oder niemals in zusammengesetzte Radicale eingeht, so schwierig und selbst unmöglich wird es, wenn Säure und Paarlings einerlei Grundstoffe enthalten. Man hat, wie ich bereits bei Entwicklung des Grundbegriffs von gepaarten Säuren bemerkt habe, Veranlassung, ein solches Verhältniss zu vermuthen, wenn, in dem neutralen Salze einer Säure, die letztere mehr als 7mal so viel Sauerstoff enthält als die Base, oder was dasselbe ist, wenn das Atom der Säure mehr als 7 Atome Sauerstoff enthält, weil durch die Sauerstoffatome des Paarlings, addirt zu denen der Säure, die gemeinschaftliche, scheinbare Anzahl viel höher gehen kann. Aber auf der einen Seite kennen wir noch nicht die Gesetze für die organische Zusammensetzung so genau, dass wir mit aller Sicherheit sagen könnten, dass wenn 7 Atome Sauerstoff die grösste Anzahl ist, welche in einer Säure mit einfachem Radical enthalten ist, dasselbe auch unbedingt bei Säuren mit zusammengesetztem Radical der Fall sein müsse, wie wahrscheinlich dies auch im Uebrigen sein möge, und auf der andern Seite haben wir wohl bestätigte Beispiele von gepaarten Säuren, in welchen die gemeinschaftliche Anzahl von Sauerstoffatomen der Säure und des Paarlings nicht einmal so hoch steigt als bis 7. Die Oxaminsäure kann uns dabei als aufklärendes Beispiel dienen. Wäre das Oxamid noch nicht entdeckt und dessen Eigenschaften noch unbekannt, so hätten wir keine Gründe, diese Säure als eine gepaarte Oxalsäure zu betrachten. Wir würden die Bestandtheile des Oxamids als integrirende Bestandtheile der Säure ansehen, und wir hätten allen Grund, dieselbe als eine Verbindung von einem zusammengesetzten Radical =  $C^2H^2N^2$  mit 5 Atomen Sauerstoff zu betrachten. Bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse ist es ganz unvermeidlich, dass wir in der organischen Chemie unzählige Fehler dieser Art begehen, und es kann uns dies bei organischen Oxyden begegnen, welche die einfachste und klarste Zusammensetzung zu haben scheinen.

Die zusammengesetzten Radicale, welche aus zwei Grundstoffen bestehen, werden *binäre Radicale* genannt. Sie sind von zweierlei Art. Die, welche aus *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* zusammengesetzt sind, sind die zahlreichsten von allen, dagegen die Anzahl derer, welche aus *Kohlenstoff* und *Stickstoff* bestehen, sehr beschränkt ist. Diejenigen, welche aus drei Grundstoffen bestehen, werden *ternäre Radicale* genannt, und sie sind am allgemeinsten aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* und *Stickstoff* zusammengesetzt; aber wir haben wenige Beispiele von ternären Radicalen, welche aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* und *Schwefel*, so wie aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* und *Arsenik* bestehen. *Quaternäre Radicale* würden aus vier Grundstoffen zusammengesetzt sein. Das problematische Beispiel, welches wir davon haben, besteht aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff*, *Stickstoff* und *Schwefel*.

Um in der Nomenclatur die verschiedenen Arten von allgemeiner vorkommenden, zusammengesetzten Radicalen zu unterscheiden, giebt man den Namen der Radicale, welche aus *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* bestehen, die Endigung *yl*, von  $\upsilon\lambda\eta$ , *Stoff*. Sie ist nicht wohlklingend, aber schon bei so vielen angewandt, dass sie nicht ohne Uebelstände geändert werden kann. Man nennt also das Radical der Essigsäure *Acetyl*, und das der Ameisensäure *Formyl*, wodurch die wissenschaftlichen Benennungen dieser Säuren: *Acetylsäure* und *Formylsäure* entstanden sind. Den Namen der Radicale, welche aus *Kohlenstoff* und *Stickstoff* zusammengesetzt sind, giebt man die Endigung *an*, wie z. B. *Cyan*, *Paraban*, *Mellan*. Die Radicale, welche aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* und *Stickstoff* bestehen, bekommen die Endigung *en*, worin das e mit einem Accent versehen oder lang ist, z. B. *Lithén*, das Radical der Harnsäure, *Indén*, das Radical des Indigblau's, wonach für deren Sauerstoffverbindungen *Lithénsäure*, *Indénoxyd* gebildet werden. Für die übrigen bis jetzt seltener vorkommenden Radicale möchte es wohl noch zu früh sein, bestimmte Endigungen anzunehmen.

Die Anzahl von Säuren mit zusammengesetztem Radical ist unbestimmbar groß, und unaufhörlich werden neue entdeckt. Sie gehören eigentlich in das Bereich der organischen Chemie. Aus diesem Grunde werde ich hier nur als Beispiele von dieser Art Verbindungen einige wenige anführen, von de-

nen einige nicht der organischen Chemie angehören, und im Uebrigen solche, deren Beschreibung für die unorganische Chemie aufklärende Umstände enthält, oder die darin als unentbehrliche Reagentien beständig angewendet werden.

## I. Säuren, deren Radical aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht.

### 1. Formylsäure und Formyl.

Die Formylsäure wird mit dem Trivialnamen *Ameisensäure* benannt, weil sie in der sauren Flüssigkeit enthalten ist, die gereizte Ameisen ausspritzen. Der Name *Formyl* ist von dem lateinischen Worte *Formica*, Ameise, abgeleitet.

Die Formylsäure entsteht aus der Oxalsäure, wenn zu 1 Atom derselben 1 Aequivalent oder 2 Atome Wasserstoff hinzugefügt werden. Ich habe bei der Oxalsäure angeführt, dass man aus krystallisirter Oxalsäure, d. h.  $\text{H}^2\text{C}_2$ , wenn man sie in einem Destillationsgefäße erhitzt, Kohlensäuregas und flüssige Ameisensäure erhält, welche die Hälfte vom Gewicht der Oxalsäure betragen kann. Zwei Atome Oxalsäure theilen sich dabei in die Bestandtheile von 1 At. Wasser auf die Weise, dass sich das eine Atom der Oxalsäure mit dem Sauerstoff vereinigt, wodurch 2 At. Kohlensäure entstehen, während das andere Atom mit dem Wasserstoff zusammentritt und damit 1 At. Formylsäure bildet, welches mit der ganzen übrigen Wasserquantität in Verbindung bleibt. Weiter unten werden wir sehen, dass die Formylsäure auch durch die Zersetzung von Cyan-Verbindungen entsteht. Diese Säure gehört also zu den wenigen Säuren mit zusammengesetztem Radical, welche auf unorganischem Wege hervorgebracht werden können.

Gleichwie die Oxalsäure eins von den letzten Producten der Zerstörung organischer Körper ist, wenn man dieselben bei mässi ger Hitze mit Kalihydrat zusammenschmilzt, so ist die Ameisensäure eins von den Endproducten, wenn solche stärkere Säuren zerstörend auf organische Körper einwirken, welche dabei nicht durch ihren Sauerstoff die Grundstoffe derselben oxydiren, wie z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Die Formylsäure wird dadurch in solcher Menge gebildet, dass sie auf diese Weise vortheilhaft bereitet werden kann.

Man vermischt nach Emmet in einer Retorte gleiche Volumen Schwefelsäure, Wasser und ganze Roggenkörner (statt der Roggenkörner kann man eine Menge anderer organischer Körper anwenden), erhitzt das Gemenge bis zum Sieden, und sammelt das dabei übergehende Wasser in einer Vorlage. Im Anfange der Operation geht hauptsächlich nur Wasser über; aber sobald man bemerkt, dass die Roggenkörner sich geschwärzt haben, gießt man das überdestillirte Wasser wieder zurück, nachdem man noch so viel reines Wasser hinzugesetzt hat, dass sie zusammen eine eben so große Quantität ausmachen, wie das zuerst zugesetzte Wasser. Dann wird ein dieser Portion gleiches Volumen von Flüssigkeit abdestillirt, die dann eine starke Formylsäure ist. Darauf gießt man in die Retorte ein noch eben so großes Volum Wasser, wechselt die Vorlage, und destillirt wieder ein gleiches Volum Flüssigkeit über, die dann eine schwächere Formylsäure ist, und welche gegen das Ende mit schwelliger Säure verunreinigt wird. — In der Retorte bleibt Schwefelsäure zurück, gemengt mit einer schwarzen humusartigen Masse, welche chemisch gebundene Schwefelsäure enthält.

Döbereiner hat gezeigt, dass verdünnte Schwefelsäure, Braunstein (Mangansuperoxyd) und organische Stoffe, wenn man sie zusammen erhitzt, sehr viele Formylsäure hervorbringen, worauf sich folgende von Liebig angegebene Bereitungsmethode dieser Säure gründet: Man mengt in einer Destillirblase von Kupfer 1 Th. Stärke, 4 Thle. sehr fein geriebenen Braunstein und 4 Thle. Wasser, erhitzt die Masse bis zu  $+ 40^{\circ}$ , und setzt dann unter fortwährendem Umrühren 4 Thle. concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander hinzu. Dadurch entsteht eine sehr heftige Einwirkung, bei welcher Kohlensäuregas mit solcher Heftigkeit entwickelt wird, dass die Masse leicht übersteigt, wenn das Gefäß zu klein ist, oder wenn man zu viel Schwefelsäure auf ein Mal zusetzt. Nachdem alle Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist und das Aufblähen nachgelassen hat, setzt man den Helm auf und destillirt  $4\frac{1}{2}$  Thle. von der Masse ab. Dieses Destillat ist eine saure Flüssigkeit von 1,025 specif. Gewicht, welche  $5\frac{1}{4}$  Procent wasserfreie Formylsäure enthält.

Will man die Formylsäure weniger im Großen, z. B. in einer Glasretorte bereiten, so schreibt Liebig 10 Thle. Stärke,

37 Thle. Braunstein, 30 Thle. Wasser und 30 Thle. Schwefelsäure vor, die zusammen nicht mehr als  $\frac{1}{10}$  von dem Raum der Retorte einnehmen dürfen, weil sie sonst überkochen. Man destillirt davon im Sandbade  $33\frac{1}{2}$  Thle. Flüssigkeit ab, welche dann 1,042 specif. Gewicht hat und  $7\frac{1}{2}$  Procent wasserfreie Formylsäure enthält.

In früheren Zeiten bereitete man die Formylsäure auch aus Ameisen; in der Tierchemie werde ich diese nun verlassene Bereitungsmethode anführen.

Die nach allen diesen Methoden hervorgebrachte Formylsäure ist noch als ein rohes Product zu betrachten, welches gereinigt und concentrirt werden muss. Zu diesem Zweck wird sie in der Wärme mit fein geriebenem Bleioxyd, oder noch besser mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und siedendheiß filtrirt, worauf sich beim Erkalten formylsaurer Bleioxyd daraus absetzt, von dem man durch Verdunstung der abgossenen Lösung noch mehr erhält. Das dabei erhaltene Salz wird dann noch einige Mal wieder aufgelöst und umkrystallisirt.

Will man nun die Formylsäure in ihrem höchsten Concentrationsgrade darstellen, so verfährt man nach Liebig's Vorschrift auf folgende Weise: Die Krystalle werden gröblich zerkleinert und im Oelbade bei  $+ 130^{\circ}$  so lange getrocknet, als noch Feuchtigkeit davon weggeht. Dann wird das Salz in ein etwas weites Glasrohr gebracht, an dessen einem Ende ein engeres Glasrohr angeblasen ist, welches nahe an der Anlöthungsstelle in einen rechten Winkel gebogen ist. Um das Hinabfallen des Salzes in dieses Rohr zu verhindern, bringt man in das weitere Rohr an die Stelle, wo das engere angeschmolzen ist, mit Salzsäure gut ausgekochten und nachher ausgeglüheten Asbest, worauf man das weitere Rohr mit dem Salz füllt, und das offene Ende desselben mit einem Kork verschließt, durch welchen ein Glasrohr geht. Das weitere Rohr wird dann in horizontaler Lage befestigt, so dass der längere, abgegebene Schenkel des engern Rohrs senkrecht zu stehen kommt. Durch das Rohr, welches in dem Korne des entgegengesetzten Endes befestigt ist, leitet man nun einen Strom Schwefelwasserstoffgas hinein, der vorher durch ein langes, mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Rohr hindurchgegangen ist, so dass das Gas darin vollkommen von aller Feuchtigkeit befreit werden konnte. Das Gas zersetzt das



formylsaure Bleioxyd auf die Weise, dass sich der Wasserstoff desselben zu Wasser oxydirt auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyde, während sich das Blei mit dem Schwefel zu Schwefelblei vereinigt, welches schwarz ist. Die Formylsäure, welche dadurch von dem Bleioxyde abgeschieden wird, vereinigt sich an dessen Stelle mit dem neugebildeten Wasser, so dass man ein Gemenge von wasserhaltiger Formylsäure und Schwefelblei erhält. Wird das Schwefelwasserstoffgas in einem langsamen Strom eingeleitet, so geht die Zersetzung durch die ganze Masse in dem Rohr allmählig fort, man sieht, wie die Schwärzung allmählig fortschreitet, und aus dem herabgebogenen Rohr tritt kein Gas heraus. So bald sich das Salz in dem horizontalen Rohre bis fast ganz an den Asbest geschwärzt hat, setzt man eine trockne Flasche unter das herabgebogene Rohr, so dass dieses bis zur Hälfte in derselben hinunter reicht. Dann wird das horizontale Rohr sehr gelinde erhitzt, wodurch sich die Formylsäure verflüchtigt und fortwährend durch das Schwefelwasserstoffgas gegen das offene Ende getrieben diesen Weg nimmt, sich condensirt, durch den herabgebogenen Schenkel abfließt und sich in der Flasche ansammelt. Die Temperatur darf nicht über  $+ 100^{\circ}$  steigen, weil sonst die Säure leicht wieder auf das Schwefelblei einwirkt, wodurch nach Liebig schweflige Säure gebildet werden soll. Es ist also am besten, gleich von Anfang an das Rohr so zu stellen, dass es mit einem Wasserbade umgeben werden kann, welches dann erhitzt wird. So bald dann das Wasser darin bis zum Sieden gekommen ist, ist die Säure abdestillirt. — Vielleicht wäre es am zweckmässigsten, wenn man das Rohr gleich von Anfang an in ein Wasserbad legte, worin während der ganzen Operation das Wasser bei  $+ 80^{\circ}$  erhalten würde, indem dadurch die Einwirkung der Säure auf das Schwefelblei ganz vermieden, und der größte Theil der Säure, ohne mit Schwefelwasserstoff verunreinigt zu sein, erhalten werden könnte.

Die auf diese Weise erhaltene Säure enthält ein wenig Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, von dem sie durch ein rasches Aufkochen befreit werden muss, worauf man die Flasche verschließt.

Will man die Säure nicht in diesem Grade von Concentration haben, so destillirt man 18 Thle. feingeriebenes formylsaures Bleioxyd mit 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure, die

vorher mit 1 Th. Wasser verdünnt worden ist, oder gerade mit der Quantität, welche zur Darstellung einer Formylsäure erforderlich ist, die 2 At. Wasser enthält. Wendet man zur Zersetzung des Bleisalzes  $\text{H}^3\text{S}$  an, so bekommt man die Verbindung von 1 At. Formylsäure mit 3 At. Wasser.

Die höchst concentrirte Formylsäure, welche nur 1 At. Wasser enthält, ist zuerst von Liebig dargestellt worden. Nach seinen Beobachtungen hat sie folgende Eigenschaften: Sie ist eine farblose, in der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, riecht durchdringend sauer, ähnlich den gereizten Ameisen, und schmeckt kaustisch. Unter  $0^\circ$  krystallisirt sie in glänzenden Blättern. Ihr specif. Gewicht in flüssiger Form ist = 1,2353. Ihr Siedepunkt ist  $+ 100^\circ$  bei einem Druck von  $0^m.761$ . Ihr Dampf lässt sich entzünden und brennt mit blauer Flamme. Auf der Haut zieht diese Säure schnell eine Blase und bewirkt rund herum Entzündung. Aus der Luft condensirt sie Feuchtigkeit.

Die Säure, welche 2 Atome Wasser enthält, ist der vorhergehenden ähnlich, aber sie raucht nicht in der Luft und krystallisirt selbst nicht bei  $- 15^\circ$ . Ihr specifisches Gewicht ist = 1,1104, und ihr Siedepunkt =  $+ 106^\circ$ . Sie wirkt eben so ätzend, wie die mit 1 Atom Wasser. Mit vielem Wasser verdünnt schmeckt sie dem Essig ähnlich.

Vermischt man die concentrirte Formylsäure mit der mehrfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, so wird sie dadurch zersetzt. Es entwickelt sich Kohlenoxydgas, und die Schwefelsäure vereinigt sich nicht allein mit dem basischen Wasser der Formylsäure, sondern auch mit dem Wasser, welches aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff derselben gebildet wird. Metalloxyde, die leicht ihren Sauerstoff abgeben, z. B. die Oxyde des Goldes, Silbers und des Quecksilbers, so wie die Salze derselben, zersetzen die Formylsäure in gelinder Wärme auf die Weise, dass das Metall reducirt wird, während sich der Kohlenstoff der Säure oxydirt zu Kohlensäure, welche unter Brausen weggeht, und der Wasserstoff derselben zu Wasser, welches in der Flüssigkeit bleibt. Diese Eigenschaft der Formylsäure wendet man zuweilen an, um diese Metalle von anderen zu scheiden, die von der Säure nicht reducirt werden. Zuweilen erhält man die Formylsäure mit Acetylsäure gemengt, und dies ist immer der Fall, wenn

man die rohe Formylsäure mit einer andern Basis, als mit Bleioxyd sättigt, um sie nachher durch Destillation des Salzes mit Schwefelsäure zu concentriren. Die Acetylsäure wird fast immer gleichzeitig mit der Formylsäure gebildet; bei der Sättigung mit Bleioxyd sind die Säuren leicht durch die Schwerlöslichkeit des formylsauren Bleioxyds, gegen die des acetylsauren Bleioxyds, zu scheiden. Sättigt man sie dagegen mit Alkali, so lassen sich die Salze nicht trennen. Man prüft die Formylsäure auf einen Gehalt an Acetylsäure dadurch, dass man die verdünnte Säure mit Quecksilberoxyd digerirt, wodurch die Formylsäure zerstört wird, unter Reduction des Quecksilbers und Entwicklung von Kohlensäuregas. Wenn sich dann keine Kohlensäure mehr bildet, so filtrirt man die heisse Flüssigkeit, welche dann beim Erkalten, oder erst nach ihrer Verdunstung, essigsaures Quecksilberoxydul giebt. Im Allgemeinen reducirt die Formylsäure die Metalloxydsalze zu Oxydulsalzen; selbst Quecksilberchlorid wird dadurch, unter Entwicklung von Kohlensäuregas, zu Chlorür reducirt, welches niedergeschlagen wird.

Die Formylsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	32,469	2
Wasserstoff . . .	2,697	2
Sauerstoff . . .	64,834	3.

Atomgewicht =  $462,72 = C^2H^2 + 3 O$ . Wird  $C^2H^2$  mit Fo bezeichnet, so wird das Symbol der Säure =  $\bar{F}o$ . Für organische Säuren gebraucht man zuweilen ein anderes Zeichen, bestehend aus dem Anfangs-Buchstaben des Namens, mit oder ohne einen auszeichnenden kleinern Buchstaben, und einem darüber gesetzten Minuszeichen, z. B.  $\bar{F}o$ . Um dem Gedächtniss des Lesers zu Hülfe zu kommen, setzt man zuweilen Zahlen vor das Symbol, von denen die oberste die Atomenanzahl des Kohlenstoffs, die zweite die des Wasserstoffs und die dritte die des Stickstoffs ausweist. Nach diesem Principe wird das Symbol der Formylsäure =  $\frac{2}{3}\bar{F}o$ . Die Sättigungscapacität der Formylsäure beträgt  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalt = 21,611. Sie ist eine der stärkeren unter den Säuren mit zusammengesetztem Radical.

Die Formylsäure ist den Chemikern unter dem Namen Acidum formicarum längst bekannt gewesen, aber früher hieß man sie meistens für eine Varietät von der Säure im Essig.

der Acetylsäure. Johan Afzelius zeigte 1777, dass mehrere ihrer Salze bestimmt verschieden seien, dem zu Folge er sie für eine selbstständige Säure erklärte, was später von Richter und Suersen bestätigt wurde. Darauf suchte Fourcroy zu beweisen, dass sie nichts Anderes als eine durch ein flüchtiges Oel aus den Ameisen verunreinigte Acetylsäure sei, was zuletzt von Gehlen 1807 vollkommen widerlegt wurde.

In der Heilkunde wendet man einen durch Destillation der Ameisen erhaltenen, formylsäurehaltigen Spiritus an, der Spiritus formicarum genannt wird, und in manchen Haushaltungen gebraucht man, unter dem Namen Ameisenessig, ein durch eingetränkte Ameisen sauer gemachtes Wasser.

Das *Formyl*, oder das Radical der Formylsäure konnte bis jetzt nicht isolirt werden. Was wir darüber wissen, beschränkt sich auf seine Zusammensetzung. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	92,33 . . .	2
Wasserstoff . . .	7,67 . . .	, 2.

Atomgewicht =  $162,72 = C^2H^2$ , oder Fo. Aus dem specifischen Gewicht der Verbindungen der Formylsäure mit Aethyloxyd und mit Methyloxyd in Gasform, welche in der vegetabilischen Chemie beschrieben werden sollen, kann man berechnen, dass das specifische Gewicht der wasserfreien Formylsäure in Gasform = 2,5571 ist, und dass 2 Volumen davon 3 Vol. Sauerstoff enthalten, also 1 Atom Säure entsprechen. Man ersieht daraus, dass das Formyl in Gasform aus 2 Volumen Kohlenstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas bestehen muss, condensirt von 4 Vol. entweder zu 1 oder zu 2 Vol. Das letzte ist das gewöhnlichste und, wie wir aus den Verbindungen des Formyls mit Chlor erkennen werden, das richtige Verhältnis, in welchem Fall das specif. Gewicht des Formyls in Gasform = 0,89928 ist. In 1 Vol. Formylsäuregas sind dann 1 Vol. Formylgas und  $1\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoffgas enthalten. Diese Speculationen, welche noch nicht durch directe Wägungen controlirt werden konnten, würden aus diesem Grunde wenig Werth haben, wenn sie nicht zur Entdeckung und Erkennung des Formyls in isolirtem Zustande führen könnten. So hat z. B. Edmund Davy eine gasförmige Verbindung von Kohlenstoff

nd Wasserstoff zu einer gleichen Atomenanzahl entdeckt, welche ich bereits unter den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff S. 297 angeführt habe. Dieselbe besitzt das Atomgewicht für das Formyl angeführte specifische Gewicht, aber es sind keine Versuche angestellt, um auszumitteln, ob daraus Formylsäure durch Oxydation hervorgebracht werden kann. Es ist also unbekannt, ob sie Formyl oder nur ein damit isomerischer Körper ist. — Keine andere Oxydationsstufe des Formyls, als die Säure, ist bekannt.

*Formylsulfid.* Diese Verbindung ist von Bouchardat beschrieben worden. Sie wird erhalten, wenn man 1 Theil Formylsuperjodid, welches gleich weiter unten beschrieben werden soll, in einer Retorte mit 3 Th. äußerst fein gegebenen Schwefelquecksilbers (Zinnober) vermischt und bei einer sehr gelinden Hitze destillirt. Das Jod vereinigt sich mit dem Quecksilber zu Jodid und der Schwefel mit dem Formyl. Die letztere Verbindung geht in flüssiger Form in die Vorlage über und das weniger flüchtige Quecksilberjodid sublimirt zum Theil in gelben Krystallen, die sich in dem Halse der Retorte ansetzen.

Das Formylsulfid ist ein gelbes Liquidum von ölarthiger Consistenz, riecht hepatisch, aromatisch, und schmeckt süßlich therartig. Es sinkt in Schwefelsäure unter, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether. Durch Kalihydrat wird es zersetzt in formylsaures Kali und in Schwefelkalium. 1 Atom Formylsulfid giebt mit 4 Atomen Kali 1 Atom formylsaures Kali und 3 Atome Schwefelkalium. Es ist nicht untersucht, ob es sich mit Schwefelbasen zu Schwefelsalzen vereinigt. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Formyl . . .	21,24 . . .	1
Schwefel . . .	78,76 . . .	3.

Atomgewicht = 766,10 =  $C^2H^2S^3$ , oder  $\text{Fo}$ .

*Verbindungen des Formyls mit Chlor.* Wenn Alkohol, Aether, Holzgeist und verschiedene Aetherarten, welche Säuren enthalten, der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt werden, so entstehen vielerlei Verbindungen des Chlors mit zusammengesetzten Radicalen, von denen verschiedene das Formyl enthalten. Auf diese Weise hat man die Verbindungen von 1 Atom

Formyl mit 1, 2 und 3 Aequivalenten Chlor, so wie auch Verbindungen der Formylsäure mit den Chloriden des Formyls hervorgebracht.

Das *Formylchlorid* ist von Regnault entdeckt worden. Es wird erhalten, wenn man Acetylsuperchlorid (von dem bei der Acetylsäure die Rede sein wird) in Alkohol, der mit Kalihydrat versetzt worden ist, auflöst. Dabei scheidet sich Chlorkalium ab, nach dessen Absetzung man das klare Liquidum in einer Retorte mit Vorlage erhitzt. Das Formylchlorid destillirt daraus ab, ehe noch die Flüssigkeit den Siedepunkt des Alkohols erreicht hat. Es ist ein ölartiges Liquidum, welches schwerer als Wasser ist. Sein Siedepunkt liegt zwischen  $+30^{\circ}$  und  $+40^{\circ}$ . Sein Gas hat nach Versuchen 3,321 spezifisches Gewicht. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Durch Kalihydrat wird es nicht zersetzt. Laurent hat es durch Einwirkung von Chlor auf acetylsaures Methyloxyd hervorgebracht, aber diese Bereitungsmethode ist verwickelter und giebt nicht immer dasselbe Resultat.

Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . . .	24,817 . . . . .	2
Wasserstoff . . . . .	2,061 . . . . .	2
Chlor . . . . .	73,122 . . . . .	2

Atomgewicht = 605,68 = FoCl. In Gasform besteht es aus 1 Vol. Formylgas und 1 Vol. Chlorgas, condensirt von 2 Vol. zu 1 Vol., und es hat dann nach der Rechnung 3,33962 spezifisches Gewicht.

Die Erklärung der Bildung aus Acetylsuperchlorid durch Kali in Alkohol ist folgende: 1 Atom Acetylsuperchlorid besteht aus  $4\text{ C} + 6\text{ H} + 6\text{ Cl}$ . 1 Atom Kali nimmt 2 Atome Chlor auf und giebt dagegen sein Sauerstoff-Atom ab, welches sich mit 2 Atomen Wasserstoff zu Wasser vereinigt, worauf  $4\text{ C} + 4\text{ H} + 4\text{ Cl}$ , oder 2 Atome Formylchlorid übrig bleiben. Die Einwirkung des Kali's auf das Acetylsuperchlorid ist bei dieser Zersetzung so heftig, dass sich dabei Wärme entwickelt.

*Formylchlorid mit Kohlen-Aci-Chlorid.* Dieser Körper ist von Liebig entdeckt worden, welcher ihm den Trivialnamen *Chloral* gab, aus dem Grunde, weil er durch Einwirkung

des Chlors auf Alkohol gebildet wird. Die relative Atomenanzahl seiner Bestandtheile wurde von Dumas bestimmt. Um dasselbe zu bereiten verfährt man auf folgende Weise: Man entwickelt Chlorgas aus einem sehr geräumigen Apparat, weil die Gasentwicklung lange fortgesetzt werden, also nach und nach viel Salzsäure zugesetzt werden muss. Das Gas wird, zur Entfernung von Wasser und Salzsäure, zuerst in einem passenden, aus einem langen Rohre bestehenden Zwischengefäß abgekühlt, hierauf aus diesem über geschmolzenes Chlorcalcium und dann in wasserfreien Alkohol geleitet, der sich in einem kleinen Kolben oder einer Retorte befindet, worin er erhitzt werden kann. Das hier sich bildende Salzsäuregas wird entweder in einen gut ziehenden Schornstein oder in die freie Luft geleitet, denn seine Menge wird so groß, dass die Operation ohne diese Vorsichtsmaßregel nicht durchzuführen wäre. Das Chlorgas wird von dem Alkohol leicht eingesogen, man lässt es so rasch einströmen, als möglich. Wenn der Alkohol anfängt gelb zu werden, wird er gelinde erhitzt, wobei die Farbe verschwindet und Salzsäuregas in Menge weggeht. Man fährt fort, das Chlorgas in einem raschen Strom einzuleiten und vermehrt allmählig langsam die Temperatur, um die Absorption zu unterstützen. Wenn das Chlorgas unabsorbirt durchgeht, ungeachtet die Flüssigkeit beinahe siedet, ist die Operation beendigt. Um auf diese Weise 200 Grammen Alkohol zu zersetzen, bedarf es eines 12 Stunden lang anhaltenden raschen Stroms von Chlorgas. Die Flüssigkeit, welche nun vom Alkohol übrig ist, wird mit ihrem 2- bis 3fachen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt und bei einer mäßigen Wärme destillirt. Sobald das Gemisch eine gewisse Temperatur erreicht hat, scheidet sich das Chloral in Gestalt einer farblosen, ölähnlichen Flüssigkeit auf der Oberfläche ab. Man unterbricht die Destillation, bevor diese vollständig übergegangen ist. Die Schwefelsäure hält Alkohol und auch vielleicht vorhandenes Wasser zurück. Hierauf wird das Destillat in einem passenden Gefäße mit eingesenktem Thermometer bis zum Kochen erhitzt, und, wenn der Kochpunkt auf  $+ 94^{\circ}$  oder  $95^{\circ}$  gestiegen ist, vom Feuer entfernt. Hierdurch wird etwa darin vorhandener Aether ausgetrieben. Darauf wird es mit einer völlig concentrirten Schwefelsäure, die kein überschüssiges Wasser enthalten darf, vermischt und davon wieder abdestil-

lirt, wodurch der noch darin zurückgebliebene Alkohol in Aether verwandelt wird; man erhitzt abermals bis zu  $+ 94^{\circ}$  und rectificirt über äußerst fein zertheilte, wasserfreie Kalkerde, wozu man am besten durch Glühen vom Wasser befreites Hydrat anwendet. Dadurch wird die letzte Spur von Salzsäure weggenommen. Inzwischen muss aller Ueberschuss von Kalkerde vermieden werden, weil es sonst leicht geschieht, dass, wenn bis nahe zur Trockne destillirt ist, die Kalkerde das Chloralgas mit Feuererscheinung zerstört, wobei sich ein ganz anders beschaffenes flüchtiges Product dem bereits Ueberdestillirten beimischt.

Das Chloral ist ein ziemlich leichtflüssiges, farbloses Liquidum von einem unangenehmen, stechenden Geruch, der die Augen zum Thränen reizt. Auf der Zunge erregt es anfangs ein Gefühl wie Fett, was aber nachher beissend wird. Es fühlt sich fettig an und macht auf Papier einen bald verschwindenden Fettfleck. Sein specif. Gewicht ist  $= 1,502$  bei  $+ 10^{\circ}$ . Sein Siedepunkt ist  $= 94^{\circ}$ . Dumas fand das specifische Gewicht seines Gases 4,988 bis 5,13. Erhitzt man Kalkerde gelinde in dem Gas desselben, so wird es davon unter Feuererscheinung absorbirt, mit Zurücklassung von Kohlenoxydgas. Die Erde wird dadurch in Chlorcalcium verwandelt, das durch ein wenig abgesetzte Kohle geschwärzt ist. Eine kleine Menge Wasser wird gebildet, die das Chlorcalcium bindet. Das Chloral löst sich in Wasser, in Alkohol und in Aether. Es löst Schwefel, Phosphor und Jod auf, ohne aber dadurch in seiner Zusammensetzung verändert zu werden.

Mit Wasser tritt es in chemische Verbindung. Vermischt man es mit sehr wenig Wasser, so löst es sich darin unter Erwärmung auf. Nach einigen Augenblicken schieft die Lösung zu einer Masse von weissen, halb durchsichtigen Nadeln an, welche aus 1 Atom Chloral und 2 Atomen Wasser bestehen. Diese Krystalle lösen sich in einer grössern Menge Wassers auf, und wird dann die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man das Hydrat in grossen rhombischen Krystallen angeschossen. Einmal mit Wasser verbunden verliert das Chloral dasselbe nicht wieder, sondern es destillirt damit unverändert über. Die Lösung in Wasser besitzt den Geruch und Geschmack des Chlorals, röthet nicht das Lackmuspapier, fällt nicht das salpetersaure



Silberoxyd und verändert sich nicht durch Quecksilberoxyd. Dagegen wird es durch Kalihydrat zersetzt, welches Formylsuperchlorid abscheidet, worauf die Flüssigkeit formylsaures Kali und Chlorkalium enthält.

Das Chloral besteht aus:

	Proc.	At.		Proc.
Kohlenstoff	16,322	4	Formylchlorid = 2 C + 2 H + 2 Cl	32,884
Wasserstoff	0,678	2	Kohlen-Aci-	
Chlor	72,136	6	Chlorid = 2 C + 4 Cl + 2 O	67,116
Sauerstoff	10,864	2	= 4 C + 2 H + 6 Cl + 2 O	

Atomgewicht = 1840,91 =  $\text{FoCl} + (\text{C}_2\text{H} + \ddot{\text{C}})$ . Es besteht in Gasform aus 1 Vol. Formylchlorid und 2 Vol. Kohlen-Aci-Chlorid, condensirt von 3 zu 2 Vol., wonach das berechnete specifische Gew. = 5,0778 erhalten wird, was zwischen den von Dumas angegebenen Zahlen liegt.

Man kann es auch betrachten als eine Verbindung von 1 Atom Formylsuperchlorid und 1 Atom  $\ddot{\text{C}}$  oder demselben Oxyd, welches in dem Oxamid als mit Amid verbunden angenommen wird, und man bekommt dasselbe specifische Gewicht in Gasform aus 1 Vol. Formylsuperchlorid (dessen specif. Gewicht weiter unten angeführt werden soll) und 1 Vol. Kohlenoxydgas, condensirt von 2 zu 1 Vol. Es ist nicht möglich mit einiger Sicherheit zu entscheiden, welche Ansicht die richtige ist. Die erstere ist, wie mir scheint, mit gewöhnlichen Verbindungsweisen übereinstimmender als die letztere.

Die Zersetzung durch Kali ist nach beiden gleich leicht zu erklären. Zu den Bestandtheilen des Chlorals kommt 1 Atom Wasser, wodurch 1 Atom Formylsuperchlorid und 1 At. Formylsäure entstehen, welche letztere sich mit Kali verbindet; aber da auch das Formylsuperchlorid durch Kali zersetzt wird in Chlorkalium und in formylsaures Kali, wiewohl diese Zersetzung sehr schwierig vor sich geht, so mengen sich die Producte dieser Zersetzung mit den Producten des Chlorals.

Die Bestandtheile des Chlorals setzen sich während der Aufbewahrung um, und dadurch entsteht ein isomerischer Körper von ganz anderen Eigenschaften. Es erstarrt allmähig zu einer weissen, amorphen Masse, die in Wasser unlöslich ist. Durch Destillation wird es wieder in Chloral zurückgeführt, aber es geht in kurzer Zeit wieder in den festen isomerischen

Zustand über. Man erhält diesen Körper sehr schnell aus dem Chloral, wenn man, bei seiner Bereitung, zur Abscheidung desselben eine etwas wasserhaltige Schwefelsäure anwendet. Das von der Säure abgeschiedene Chloral erstarrt dann sehr schnell, und wenn es mit einem mit Wasser vermischten Alkohol gewaschen wird, so zerfällt es in ein weißes Pulver, welches fettig anzufühlen ist und einen ätherartigen Geruch besitzt, der wahrscheinlich von anhängendem Aether herrührt. Es ist dann unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Salpetersäure wird es zersetzt, und die Bestandtheile oxydiren sich unter Entwicklung von Stickoxydgas. Von einer Lösung von kautschischem Kali wird es auf dieselbe Weise, wie das Chloral zersetzt; wird es aber mit trockenem Kalihydrat geschmolzen, so erhält man nach Liebig eine braune Masse, deren Natur nicht untersucht ist.

Durch Einfluss der Luft und deren Feuchtigkeit erleidet das erstarrte Chloral eine Veränderung, es bekommt die Eigenschaft Lackmus zu röthen und zeigt bei der Analyse eine etwas veränderte Zusammensetzung, welche jedoch bei den Versuchen nicht gleich ausgefallen ist.

*Formylsuperchlorür* ist von Laurent entdeckt worden. Es wird erhalten, wenn man in Elaylchlorür (eine Verbindung des ölbildenden Gases mit Chlor) so lange Chlorgas einleitet, als sich noch Salzsäuregas entwickelt, während das Liquidum gegen das Ende gelinde erwärmt wird. Setzt man das Einleiten zu lange Zeit fort, so fangen krystallinische Theile an sich zu zeigen, die Kohlensuperchlorür sind. Das Elaylchlorür ist  $= C^2 H^4 + Cl$ , und die Veränderung besteht darin, dass das Chlor daraus 2 Atome Wasserstoff wegnimmt und sie durch 2 Atome Chlor ersetzt, wodurch  $C^2 H^2 + 2 Cl$  oder  $CoCl^2$  entsteht. Die neue Verbindung wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, getrocknet und über Quecksilber destillirt, welches ein wenig darin aufgelöstes Chlorgas wegnimmt. Da man bei der Bereitung desselben entweder unzersetztes Elaylchlorür oder gebildetes Kohlensuperchlorür darin haben kann, so theilt man die Destillation in drei Perioden. Wenn  $\frac{1}{3}$  übergegangen ist, wechselt man die Vorlage, sammelt darauf wieder  $\frac{1}{3}$  auf, und wechselt die Vorlage nochmals. Die erste Portion kann dann Elaylchlorür enthalten und die letzte Kohlensuperchlorür. Die mittlere muss rein sein.

Regnault bringt es auf folgende Weise hervor: Man leitet Chlorgas in Acetylsuperchlorid, bis sich dabei keine Salzsäure mehr entwickelt. Man hat zu beachten, dass der Apparat dabei nicht vom unmittelbaren Sonnenlicht getroffen werde, welches die Bildung von Kohlensuperchlorür veranlasst. Das Product wird mit Wasser gewaschen und über Quecksilber destillirt. Aus 1 Atom Acetylsuperchlorid, welches 2 Atome Wasserstoff verliert und 2 Atome Chlor aufnimmt, entstehen 2 Atome Formylsuperchlorür.

Es ist ein farbloses, ölähnliches Liquidum, welches nach Regnault 1,576 specifisches Gewicht hat. Sein Siedepunkt ist  $+ 135^{\circ}$ , und sein Gas hat 5,796 specifisches Gewicht. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Es wird nach Regnault durch eine Lösung von Kalihydrat zersetzt, wobei sich Chlorkalium bildet und ein flüssiger ölartiger Körper abgeschieden wird, der noch nicht untersucht ist. Nach Laurent giebt es, mit Stücken von Kalihydrat gemengt, einen flüchtigen Körper von äußerst stechendem Geruch, der die Nase völlig so stark angreift, wie kaustisches Ammoniak; aber auch dieser flüchtige Körper ist nicht untersucht.

Es besteht aus:

	Procenta.	Atome.
Kohlenstoff . . . . .	14,385 . . . . .	2
Wasserstoff . . . . .	1,191 . . . . .	2
Chlor . . . . .	84,444 . . . . .	4

Atomgewicht = 1048,622 =  $\text{FoCl}^2$ . Sein Gas besteht aus 1 Volum Formylgas und 2 Vol. Chlorgas, condensirt von 3 zu 1 Vol., und es wiegt nach der Rechnung = 5,78.

*Paraformylsuperchlorür.* Wir finden bei den zusammengesetzten Radicalen dieselbe Eigenschaft wieder, isomerische Chlorverbindungen zu geben, welche wir schon bei dem Cyan kennen gelernt haben. Das hier in Rede stehende Superchlorür ist von Regnault entdeckt worden, und wird aus dem Paraacetylsuperchlorid auf dieselbe Weise erhalten, wie das vorhergehende aus Acetylsuperchlorid.

Es ist ein farbloses ölartiges Liquidum, welches einen ätherartigen Geruch besitzt. Sein specif. Gewicht ist 1,53 und sein Siedepunkt =  $+ 102^{\circ}$ , also um  $23^{\circ}$  niedriger, wie der des vorhergehenden. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist

dem des vorhergehenden gleich. Durch kaustisches Alkali wird es äußerst schwierig zersetzt, wobei sich ein wenig Chlorkalium bildet. Was außerdem noch entsteht, ist nicht untersucht.

*Formylsuperchlorid* ist von Liebig entdeckt, seine Zusammensetzung aber von Dumas bestimmt worden, welcher es in Bezug auf den Umstand, dass er darin das Formyl fand, *Chloroform* nannte. Es wird auf mehrfache Weise erhalten und bei mehreren Gelegenheiten als Nebenproduct hervorgebracht. Die leichteste und beste Bereitungsmethode desselben ist folgende: Man vermischt 1 Theil Kalkhydrat (gelöschten Kalk) mit 24 Th. Wasser, und leitet Chlorgas hinein, bis die Kalkerde völlig gesättigt worden ist. Dann wird der Ueberschuss an Chlor in der Flüssigkeit durch einen geringen Zusatz von Kalkhydrat weggenommen, so dass die Flüssigkeit alkalisch wird. Nachdem sie sich hierauf geklärt hat, wird das Klare abgegossen, mit 1 Th. Alkohol vermischt und das Gemenge 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann wird es in einer geräumigen Retorte destillirt, weil es während des Siedens etwas schäumt. Die Retorte darf nicht mehr als bis zur Hälfte, höchstens bis zu  $\frac{2}{3}$  damit gefüllt sein. Bei der Destillation geht eine Lösung von Formylsuperchlorid in Alkohol über. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis sich nur Wasser condensirt, was man daraus ersieht, dass die Flüssigkeit in der Vorlage anfängt durch das Wasser getrübt zu werden. Das Destillat wird dann mit mehr Wasser vermischt, so lange dadurch noch etwas ausgefällt wird. Der Niederschlag sammelt sich in Tropfen, die man durch Waschen mit Wasser von dem Alkohol-Gemenge befreit, in einer Retorte mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und davon wieder abdestillirt. Die Schwefelsäure hält das Wasser zurück und zerstört die anderen Producte, welche durch die Einwirkung der unterchlorigsauren Kalkerde auf den Alkohol gebildet sein können.

Nach Bonnet soll das Superchlorid wenig kostspielig und in großer Menge auch erhalten werden können, wenn man acetylsaure Kalkerde und unterchlorigsaure Kalkerde in trockener Form mengt und destillirt. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen und mit concentrirter Schwefelsäure rectificirt.

Das Formylsuperchlorid ist ein farbloses Liquidum, welches einen angenehmen, ätherartigen Geruch und einen süßli-

chen Geschmack besitzt. Sein specifisches Gewicht ist 1,480 bei  $+ 18^{\circ}$ . Sein Siedepunkt  $= + 60^{\circ},8$ , aber unter Wasser siedet es bei  $+ 57^{\circ},3$ . Sein specifisches Gewicht in Gasform ist nach Dumas  $= 4,192$ . Hält man es in die Flamme eines Lichts, so brennt es schwierig mit grünlicher Flamme, die wieder erlischt, wenn man es aus der Flamme entfernt. Wird es in Gasform durch ein glühendes Rohr geleitet, so zersetzt es sich unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Kohlen-  
superchlorür, wobei sich Kohle auf der Innenseite des Rohrs absetzt. Es zersetzt sich nicht beim Sieden mit Kalium, festem Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure. Durch Chlorgas wird es unter dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts zersetzt in Kohlen-  
superchlorid und in Chlorwasserstoffsäure. Durch in Wasser aufgelöstes Kali zersetzt es sich schwierig, aber sogleich, wenn man es in Alkohol auflöst und die Lösung mit Kalihydrat versetzt. Dabei bildet es 1 Atom formylsaurer Kali und 3 Atome Chlorkalium, wie aus seiner der Formylsäure proportionalen Zusammensetzung folgt.

Es besteht aus:

	Procenle.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	10,08 . . . .	2
Wasserstoff . . . .	0,84 . . . .	2
Chlor . . . . .	89,08 . . . .	6

Atomgewicht  $= 1490,68 = \text{FoCl}^3$ . Es besteht in Gasform aus 1 Vol. Formylgas und 3 Vol. Chlorgas, die sich von 4 zu 2 Vol. condensirt haben, und es hat dann nach der Rechnung 4,1094 specifisches Gewicht.

*Formyl-Aci-Bichlorid* ist von Regnault entdeckt und beschrieben worden. Es wird erhalten, wenn man Methyloxydgas (gasförmigen Holzäther) mit einem gleichen Volum Chlorgas vermischt und das Gemenge dem Tageslichte aussetzt, unter Vermeidung des unmittelbaren Sonnenlichts, weil es dadurch explodirt, was auch stattfinden kann, wenn das Tageslicht zu stark ist. Die Gase condensiren sich zu einem leichtflüssigen Körper, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung ich erst beim Methyloxyd beschreiben werde; über demselben hat sich Salzsäuregas gebildet, das durch Chlorgas wieder aus dem Gefäße ausgetrieben wird, worauf man es im Tageslichte so lange stehen lässt, als das Chlorgas noch

darauf einwirkt, wobei ebenfalls das Sonnenlicht vermieden werden muss. Das Product wird mit Wasser gewaschen und über ein wenig Quecksilber destillirt, um absorbirtes freies Chlorgas abzuscheiden.

Es ist ein ölarziges, farbloses Liquidum, welches einen stechenden Geruch besitzt. Sein specif. Gewicht ist 1,606 bei + 20°. Sein Siedepunkt = + 130°. Sein Gas hat 6,367 specifisches Gewicht. Der Einwirkung von Chlorgas im unmittelbaren Sonnenlichte ausgesetzt, wird es in Kohlen-Aci-Trichlorid verwandelt. Es besteht aus:

	Pct.	At.		Pct.
Kohlenstoff	13,087	6	1 At. Formylsäure = 2 C + 2 H	+ 30
Wasserstoff	1,086	6	2 At. Formylsu-	
Chlor	77,116	12	perchlorid = 4 C + 4 H + 12 Cl	86,565
Sauerstoff	8,711	3	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
			6 C + 6 H + 12 Cl + 30.	

Atomgewicht = 3444,0 =  $\bar{F}o + 2 FoCl^3$ . Will man die Zusammensetzung desselben in Gasform controliren, so hat man sich zu erinnern, dass 1 Vol. Formylsäure 1 Vol. Formyl enthält, aber 1 Vol. Formylsuperchlorid nur  $\frac{1}{2}$  Vol. davon, und dass also 1 Vol. von dem ersten und 2 Vol. von dem letzten gegenseitig Aequivalente sind. Wenn sich dann 1 Vol. Formylsäure und 4 Vol. Formylsuperchlorid von 5 zu 3 Vol. condensirt haben, so erhält man durch Rechnung das specifische Gewicht = 6,3316, so dass das zusammengesetzte Gas ganz normal  $\frac{1}{3}$  von dem Gas der Säure und  $\frac{2}{3}$  von dem des Superchlorids enthält.

*Verbindungen des Formyls mit Brom.* Brom wirkt auf Alkohol und auf Aetherarten eben so ein wie Chlor, und bringt damit Verbindungen hervor, die den eben angeführten entsprechen, aber sie sind noch nicht so studirt, wie die Chlorverbindungen, und aus diesem Grunde ist auch nur eine geringere Anzahl davon bekannt geworden.

*Formylbromid mit Kohlen-Aci-Bromid, Bromal,* ist von Löwig dargestellt und beschrieben worden. Die Vorschrift zu seiner Bereitung ist folgende: Man verbindet eine tubulirte Retorte luftdicht mit einer tubulirten Vorlage, die mit einem Gas-Entwicklungs-Rohr versehen ist. Die Retorte wird mit einer gut wirkenden Kälte-Mischung umgeben. In die Retorte gießt man 1 Th. wasserfreien Alkohol, und setzt dazu wasserfreies Brom in kleinen Portionen nach einander. Bei der Be-

rührung erhitzen sie sich stark, daher das Gefäß außen abgekühlt werden muss. So bald man bemerkt, dass ein neuer Zusatz von Brom keine Erwärmung mehr bewirkt, hebt man die Retorte aus der Kälte-Mischung, fährt mit dem Zusetzen kleiner Portionen von Brom fort, und schüttelt um, bis 13,8 Th. Brom hinzugekommen sind. Ist dies geschehen, so erhitzt man die Retorte im Wasserbade, während die Vorlage abgekühlt wird. Dabei entwickelt sich Bromwasserstoffsäure, welche durch das Gasentwickelungsrohr gasförmig weggeht und die man, um sie nicht zu verlieren, in Wasser auffängt. In der Vorlage condensiren sich Aethylbromür und essigsäures Aethyloxyd, die ebenfalls verdienen, gesammelt zu werden. Wenn dann von diesen nichts mehr übergeht, so leitet man durch den Apparat einen Strom von wasserfreier Luft, um den letzten Rest von Bromwasserstoffsäure wegzuführen, worauf das Bromal mit Schwefelsäure behandelt und auf die beim Chloral angegebene Weise gereinigt wird.

Das Bromal ist im Ansehen, so wie im Geruch und Geschmack, vollkommen dem Chloral ähnlich. Sein specif. Gewicht ist = 3,34 und sein Siedepunkt liegt über + 100°. Es ist löslich in Wasser und diese Lösung, wenn man sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, schieft in großen farbenlosen Krystallen an, welche dieselbe Krystallform haben, wie Kupfervitriol (krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd), aber sie sind so leicht schmelzbar, dass sie durch die Wärme der Hand zerfließen. Sie enthalten nach Löwig's Angabe 4 At. Wasser. Werden diese Krystalle mit ihrer 7- bis 8fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure vermischt und das Gemenge destillirt, so geht wasserfreies Bromal über. Das Bromal geht nicht, wie das Chloral, in einen festen isomeren Zustand über.

Es besteht aus:

	Proc.	At.		Proc.
Kohlenstoff	8,715	4	Formylbromid = 2C + 2H + 2Br.	33,689
Wasserstoff	0,355	2	Kohlen-Aci-	
Brom . . .	85,130	6	Bromid . . . = 2C + 4Br + 2O	66,311
Sauerstoff .	5,800	2	<hr/>	
			= 4C + 2H + 6Br + 2O.	

Atomgewicht = 3447,88 = FoBr + (CBr<sup>2</sup> + C).

Formylsuperbromid ist von Löwig entdeckt worden. Es wird aus dem vorhergehenden erhalten, wenn man es mit Ka-

lilaue behandelt, wodurch formylsaures Kali gebildet und das Superbromid ausgefällt wird. Auf eine weniger kostbare Weise wird es jedoch erhalten, wenn man Kalkhydrat mit Brom sättigt, ganz nach der Vorschrift für die Bereitung des Superchlorids, dann mit Alkohol vermischt und destillirt. Es ist in Betreff seiner Eigenschaften dem Superchlorid so ähnlich, dass alles über dieses Angeführte auch von dem Superbromid gilt, mit Ausnahme des specif. Gewichts, welches = 2,10, und des Siedepunkts, welcher höher ist, aber dessen Gradzahl nicht bestimmt wurde. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . . .	4,851 . . . . .	2
Wasserstoff . . . . .	0,402 . . . . .	2
Brom . . . . .	94,747 . . . . .	6.

Atomgewicht = 3097,64 = Fo Br<sup>3</sup>.

*Formylsuperjodid* wurde von Serullas entdeckt, lange bevor eine der vorhergehenden Verbindungen bekannt war. Aber er hielt es für ein Kohlensuperjodid, weil er den geringen procentischen Wasserstoff-Gehalt für unwesentlich hielt. Dumas zeigte jedoch später, dass es Formyl enthält, verbunden mit Jod. Zu seiner Bereitung hat man mehrere Methoden angegeben, von denen die einfachste und beste die von Mitscherlich ist: Man löst in Alkohol so viel Jod, als derselbe auflösen kann, und setzt zu dieser Lösung tropfenweise eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol, unter fortgesetztem Umrühren und mit der Vorsicht, dass nicht mehr Kali hinzukommt, als gerade erforderlich ist, um der Flüssigkeit die von dem aufgelösten Jod abhängige Farbe zu nehmen. Dabei bildet sich Formylsuperjodid ganz nach demselben Vorgange, wie wenn Alkohol durch unterchlorigsaure Kalkerde zersetzt wird. Aber das Superjodid bleibt in dem Alkohol aufgelöst, und jeder Tropfen von der Kalilösung, welcher im Ueberschuss hinzukommt, zersetzt eine damit correspondirende Menge von dem Superjodid in formylsaures Kali und in Jodkalium. Die Alkohollösung wird mit Wasser vermischt, so lange dadurch noch etwas niedergeschlagen wird, wobei das Formylsuperjodid in feinen gelben Schuppen oder am gewöhnlichsten als Pulver niederfällt. Man wäscht es dann mit Wasser und löst es dar-



Es löst sich in Alkohol oder in Aether, bei deren freiwilliger Verdunstung es krystallisirt.

Es bildet durchscheinende, citronengelbe, glänzende, sechseckige Blättchen, die sich zart anfühlen und leicht zu Pulver reiben lassen. Es hat einen starken safranartigen Geruch und einen süßlichen aromatischen Geschmack. Sein specif. Gewicht ist ungefähr 2,0. Bei  $+ 100^{\circ}$  schmilzt es und kann in dieser Temperatur sublimirt werden, aber zwischen  $+ 115^{\circ}$  und  $+ 120^{\circ}$  fängt es an zersetzt zu werden, Jod und Jodwasserstoffsäure gehen fort und Kohle bleibt zurück. Es löst sich nicht in Wasser, aber es lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Die Aetherlösung lässt es bei der freiwilligen Verdunstung in ziemlich großen Krystallblättern zurück. Aus der Alkohollösung fällt es durch Wasser pulverförmig nieder. Eine Lösung von Kali in Alkohol zersetzt es auf die oben angeführte Weise, aber zur völligen Zerstörung desselben ist Sieden erforderlich. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	3,065 . . .	2
Wasserstoff . . .	0,255 . . .	2
Jod . . . . .	96,680 . . .	6

Atomgewicht =  $4901,22 = \text{Fo I}^3$ .

Vermischt man Formylsuperjodid mit Phosphorsuperchlorid und destillirt das Gemenge, so erhält man ein rothes Liquidum, welches durch Vermischung mit concentrirter Schwefelsäure und durch Abdestilliren davon gereinigt werden kann, wobei es gelb erhalten wird. Es hat den Geruch und Geschmack des Superjodids, ein specif. Gewicht von 1,96, und ist eine chemische Verbindung von 1 At. Superjodid und 2 At. Superchlorid =  $\text{Fo I}^3 + 2 \text{Fo Cl}^3$ .

Wird das Superjodid mit seiner doppelten Gewichtsmenge Quecksilberchlorid vermischt und destillirt, so geht ebenfalls eine Verbindung von beiden über, aber in unbestimmten Verhältnissen.

Uebergießt man das Superjodid mit Brom in hinreichender Quantität, so erhält man eine Verbindung von Superbromid und Superjodid, gemengt mit Bromjod. Uebergießt man dieses Gemenge mit einer Lösung von Kalihydrat in Was-

ser, so löst sich darin das Bromjod sehr rasch auf, und es bleibt ein gelbliches ölähnliches Liquidum zurück, welches  $\text{FoBr}^3 + 2\text{FoI}^3$  ist.

*Cyanformyl.* Bonnet glaubt eine Verbindung des Cyans mit Formyl auf die Weise hervorgebracht zu haben, dass er Berlinerblau (eine Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid) mit unterchlorigsaurer Kalkerde vermischte und das Gemenge in gelinder Hitze destillirte. Es ging ein wasserhaltiges Liquidum über, aus dem durch Chlorcalcium, das darin aufgelöst wurde, ein ölartiges Liquidum abgeschieden werden konnte, welches farblos war, nach Cyanwasserstoffsäure und Tabakrauch roch, neutral und nicht entzündlich war, sich in Wasser, Alkohol und in Aether löste, und durch Alkali wenig verändert wurde. Das Formyl würde hier auf Kosten des Wassers gebildet worden sein. Es ist jedoch nicht analysirt worden, und dass es eine Formylverbindung sei, ist also nur eine Vermuthung. Durch seine Löslichkeit in Wasser hat es, im Fall es Formyl enthält, die meiste Analogie mit dem Chloral.

## 2. Acetylsäure und Acetyl.

Die Acetylsäure ist unter dem Trivialnamen *Essigsäure* bekannt. Der Name Acetyl ist von Acetum, Essig, abgeleitet. Diese Säure entsteht nur aus organischen Stoffen, und wird aus denselben auf mehrfache Weise bei ihrer Zerstörung hervorgebracht, am gewöhnlichsten durch die saure Gährung und durch die trockne Destillation, vorzüglich des Holzes, Operationen, welche ich in der Pflanzenchemie ausführlich abhandeln werde, so wie auch die Bereitung der verdünnten rohen Säure, welche, wenn sie durch die Gährung erhalten wird, *Essig* und, wenn sie durch die trockne Destillation von Holz gewonnen wird, *Holzensäure* oder *Holzeßig* genannt wird.

Um die rohe Säure zu reinigen und zu concentriren, wird sie mit Kali oder mit Natron gesättigt und die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, indem man sie zu Ende der Einkochung, wo sie alkalisch wird, wieder mit der Säure sättigt. Das trockne und gröblich vertheilte Salz wird dann in einem eisernen Gefäße unter stetem Umrühren bis zu einer gewissen höhern Temperatur erhitzt, in welcher sich die fremden or-

anischen Stoffe verkohlen, ohne dass die Säure zerstört wird. Sobald dasselbe dabei aufhört zu rauchen, ist diese Operation beendet. Inzwischen ist es nicht leicht, die Masse in der dazu erforderlichen Temperatur zu erhalten, so dass diese auf dem Boden und an den Seiten des Gefäßes nicht höher wird, daher auch die Masse beständig umgerührt werden muss. Im Fall sie an irgend einem Punkte anfängt zu glimmen, muss das Gefäß mit einem genau schließenden Deckel verschlossen und sogleich vom Feuer gehoben werden, weil sich sonst die Entzündung durch die ganze Masse fortsetzen und die Säure dadurch zerstört werden würde. Die erkaltete Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt, die Lösung zur Trockne verdunstet, und hierauf die Säure aus dem rückständigen Salze durch Destillation mit Schwefelsäure ausgeschieden. Hat man hierzuatron, anstatt Kali, angewandt, so kann das acetylsaure Natron durch Krystallisation sehr rein und frei von überschüssigem kohlensauren Alkali erhalten werden, was mit dem Kalisalze nicht ausführbar ist. Diese Bereitungsweise der Säure ist zwischen eine Operation, welche fabrikmäßig ausgeführt wird und selten in chemischen Laboratorien vorkommt.

Zur Bereitung der reinen Essigsäure bedient man sich gewöhnlich des essigsauren Bleioxyds, eines im Handel vorkommenden Salzes, welches Bleizucker genannt wird. Dieses Salz wird zunächst von seinem Krystallwasser befreit, was nach Mitscherlich's Vorschrift auf die Weise geschieht, dass man es in einer flachen Schale bis zum Schmelzen erhitzt und dann bei dieser Temperatur unter fortgesetztem Umrühren erhält, bis es anfängt zu erstarren und das Umrühren nicht mehr fortgesetzt werden kann. Darauf wird die Temperatur noch etwas erhöht und das Salz darin erhalten, bis es staubig trocken geworden ist. Nimmt man diese Arbeit nicht sehr im Großen vor, so ist es am besten, das Salz zu einem feinen Pulver zu zerreiben, das Pulver in den luftleeren Raum über Schwefelsäure zu bringen, darin liegen zu lassen, bis es sein Krystallwasser verloren hat, und dann im Oelbade bis zu  $+ 150^{\circ}$  zu erhitzen, indem man es in einem passenden Gefäße in dasselbe stellt und darin eine Stunde stehen lässt. Das Salz verträgt übrigens  $+ 200^{\circ}$  und darüber, ohne durch die Hitze zersetzt zu werden. Aus dem so getrockneten Salze wird nach Mitscherlich's Vorschrift die Säure auf folgende Weise ausgeschieden.

Man bereitet zweifach-schwefelsaures Kali auf die Weise, dass 100 Theile geglühtes schwefelsaures Kali mit 56 Thln. concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann damit bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt werden, wobei die Temperatur jedoch nicht bis zum Glühen steigen darf. Dann wird es so lange im Fluss erhalten, als noch durch Entweichen von Wasser Sieden stattfindet, was der Fall ist, wenn die angewandte Schwefelsäure mehr Wasser enthält, als der theoretischen Wasserquantität in  $\text{H}_2\text{S}$  entspricht. Nach dem Erkalten ist dann das Salz eine Verbindung von 1 At. schwefelsaurem Kali und 1 At. wasserhaltiger Schwefelsäure  $= \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ . Dieses Salz wird nun zur Abscheidung der Essigsäure von dem Bleioxyde angewandt. Man reibt es zu einem feinen Pulver und mengt dieses sehr innig mit einer gleichen Gewichtsmenge von dem wasserfreien essigsäuren Bleioxyde. 4 Thle. von dem ersten sind gerade hinreichend, um 5 Thle. von dem letzten zu zersetzen, aber der Ueberschuss von dem Kalisalz schadet der Operation nicht, er befördert dieselbe vielmehr, indem er den Fehler einer weniger vollkommenen Mengung ersetzt. Dieses Gemenge wird mit der Vorsicht gemacht, dass das Pulver während des Zusammenreibens keine Feuchtigkeit anziehen kann. Das Gemenge wird in eine Retorte mit Vorlage gebracht und bei einer sehr gelinden Hitze abdestillirt. Dabei verbindet sich die Schwefelsäure in dem sauren Salze mit dem Bleioxyde des Bleisalzes, während die darin enthaltene Acetylsäure mit dem Wasser der Schwefelsäure zusammentritt und damit in die Vorlage übergeht, so dass in der Retorte ein Gemenge von neutralem schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Bleioxyd zurückbleibt, neben dem im Ueberschuss zugesetzten zweifach-schwefelsauren Kali.

Man kann allerdings das acetylsaure Bleioxyd auch durch eine genau getroffene Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure zersetzen, aber dabei entsteht, ehe noch das Bleisalz völlig zersetzt worden ist und ehe es sich mit der Säure genau gemengt hat, eine so hohe Temperatur, dass die Säure anfängt ohne äußere Wärme abzudestilliren, und auf die Zusammensetzung der Schwefelsäure einzuwirken, wodurch Kohlensäure, Wasser und schweflige Säure gebildet werden, und sowohl dieses neugebildete Wasser als auch das Wasser, was die zerstörten Antheile der Säure verlieren, vereinigt sich mit

ler Acetylsäure, wodurch dieselbe wasserhaltiger wird, als sie sein muss. Auf 10 Theile wasserfreien Bleizuckers nimmt man 3 Theile höchst concentrirter Schwefelsäure.

Man erhält die Acetylsäure auch in einem, einigermaßen vollständigen Grade von Concentration, wenn man 1 Theil wasserfreies acetylsaures Natron in einer tubulirten Retorte mit 1,18 Th. höchst concentrirter Schwefelsäure destillirt, wobei sich die Masse ebenfalls so erhitzt, dass ein Theil der Säure ohne äußere Beihülfe von Wärme überdestillirt. In diesem Fall wird die Säure in dem Verhältnisse angewandt, dass sich zweifach-schwefelsaures Natron bildet. Die Retorte wird im Sandbade gelinde erhitzt, und wenn die Salzmasse darin schmilzt ohne zu sieden, so ist die Destillation beendigt.

Vermischt man die Schwefelsäure mit so viel Wasser, als sie im höchsten Concentrationsgrade bereits schon enthält, d. h. so viel, dass  $H^2 S$  entsteht, die 1,78 specifisches Gewicht besitzt, und destillirt 10 Theile wasserfreies acetylsaures Natron mit 13,96 Th. von dieser Säure, so bekommt man eine Acetylsäure, die auf 1 Atom Säure 3 Atome Wasser enthält. Man hat nämlich 2 Atome wasserfreie Schwefelsäure und 4 Atome Wasser angewandt; in der Retorte bleibt dann nach Beendigung der Destillation saures schwefelsaures Natron zurück, welches eins von den 4 angewandten Wasseratomen gebunden zurückhält.

Es ist klar, dass wenn man zur Zersetzung des acetylsauren Natrons eine Verbindung von 2 Atomen Schwefelsäure und 3 Atomen Wasser in der Proportion anwendet, dass sich im Rückstande zweifach schwefelsaures Natron bildet, als Destillat eine Verbindung von 1 Atom Acetylsäure mit 2 Atomen Wasser erhalten wird.

Bei diesen Bereitungen der Acetylsäure kann es selten vermieden werden, dass sich nicht ein wenig schweflige Säure bildet und der Acetylsäure mitfolgt. Sie kann jedoch leicht daraus weggenommen werden, wenn man die Säure mit trockenem und feingeriebenem braunen Bleisuperoxyd vermischt, indem man es in kleinen Portionen zusetzt und die Säure damit umschüttelt. Die schweflige Säure verbindet sich damit zu schwefelsaurem Bleioxyd. Wenn dabei das Bleioxyd nicht mehr weiß wird, sondern seine braune Farbe behält, so hört

man mit dem Zusetzen auf. Der Geruch nach schwefliger Säure ist dann verschwunden. Die geklärte Säure wird nachher abgossen und, zur Befreiung von einem möglichen Gehalt an Bleioxyd, rectificirt.

In solchen Fällen, wo man nicht beabsichtigt, eine Acetylsäure von höherm Concentrationsgrade darzustellen, bereitet man sie aus acetylsaurem Natron und Schwefelsäure, welche vorher mit der beabsichtigten Quantität von Wasser verdünnt worden ist. Aber ungeachtet dann zur Zersetzung von 1 At acetylsaurem Natron nicht mehr als 1 Atom wasserhaltige Schwefelsäure erforderlich ist, so ist es doch am besten 2 At von dieser Säure anzuwenden, weil das neutrale schwefelsaure Natron, welches im ersten Falle gebildet wird, am Ende der Destillation, wo es sich abzusetzen anfängt, ein stossendes Sieden bewirkt, wodurch Theile von dem Rückstande hinaufgeworfen werden können, so dass sie in den Hals der Retorte gelangen und das Destillat verunreinigen, theils auch die Retorte durch die Stöße beim Sieden zerschlagen werden kann. Das zweifach-schwefelsaure Natron bleibt dagegen aufgelöst.

Die völlig concentrirte Acetylsäure besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses Liquidum, riecht stark und durchdringend, aber angenehm sauer, schmeckt kaustisch, zieht auf der Haut Blasen und veranlasst Geschwüre, wie die Formylsäure, und die verletzte Stelle hat große Neigung brandig zu werden. Bis zu  $+ 4^{\circ}$  oder  $5^{\circ}$  abgekühlt, erstarrt sie allmählig zu einer Masse von blättrigen Krystallen, deren Form bis jetzt nicht näher zu bestimmen war. Sie schmilzt dann nicht eher wieder, als bei  $+ 16^{\circ}$ . Enthält sie ein wenig Wasser mehr als 1 Atom, so erstarrt sie erst bei  $0^{\circ}$  und schmilzt schon wieder einige Grade darüber. Ihr Siedepunkt ist  $+ 120^{\circ}$ , und ihr Gas hat nach Versuchen von Dumas 2,74 bis 2,79 specifisches Gewicht. Die Säure kann angezündet werden und brennt dann mit blauer Flamme, wie Alkohol. Leitet man das Gas der Säure durch ein glühendes Rohr, so wird sie zersetzt, nach Liebig, in Kohlensäuregas und in einen alkoholartigen Körper, das Aceton, welches sich in flüssiger Form condensiren lässt, und welches auch durch trockne Destillation der acetylsauren Salze erhalten werden kann.

Die Acetylsäure mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether

und mit vielen ätherischen Oelen nach allen Verhältnissen. Mit vielem Wasser verdünnt schmeckt sie angenehm sauer und besitzt den bekannten Essiggeruch. Mit Wasser vereinigt sie sich wenigstens in drei Verhältnissen. Das erste davon ist die krystallisirende Säure, welche 1 Atom Wasser enthält, was 4,99 Procent von ihrem Gewicht beträgt. Dieses Wasseratom kann aus ihr nicht weggenommen werden, ohne zugleich durch einen anderen oxydirten Körper ersetzt zu werden. Wird die Säure z. B. mit der mehrfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure vermischt und destillirt, so schwärzt sich die Schwefelsäure, es entwickeln sich Kohlensäuregas und schwefeligsäures Gas, und die Essigsäure, welche dann übergeht, enthält mehr als 1 Atom Wasser.

Die Verbindung mit 2 Atomen Wasser wird erhalten, wenn man eine Acetylsäure, die nicht eher als unter  $0^{\circ}$  erstarrt, bis zu  $-4^{\circ}$  abkühlt, und sie dann, wenn die Krystallisation an dieser Temperatur beendigt ist, in eine passende Vorrichtung bringt, worin das, was nicht krystallisirt ist, abfließen kann, mit der Vorsicht, dass sich die Temperatur während dem nicht erhöht. Das Flüssige enthält dann 2 Atome oder 8,071 Procent seines Gewichts Wasser. Das specifische Gewicht desselben ist höher als das der Säure, welche nur 1 Atom Wasser enthält, nämlich = 1,075. Es krystallisirt nicht. Die Acetylsäure, welche 3 Atome Wasser enthält, krystallisirt auch nicht in gewöhnlichen Kältegraden, und ist noch specifisch schwerer; ihr specifisches Gewicht ist nämlich = 1,079. Das specifische Gewicht der Acetylsäure nimmt also mit dem zweiten und dritten hinzugefügten Wasseratom zu; aber das Wasser, was darüber hinzukommt, verdünnt nur die Säure und vermindert ihr specifisches Gewicht, so dass, wenn 1 Atom Acetylsäure mit 8 Atomen Wasser vereinigt ist, das Gemenge dasselbe specifische Gewicht besitzt, wie die Säure, welche nur 1 Atom Wasser enthält, oder = 1,063. Dieses Verhalten findet nicht bei anderen Säuren statt. Gehlen bemerkte zuerst, dass eine Acetylsäure, welche ein größeres specifisches Gewicht als 1,063 hat, eine geringere Quantität wasserfreier Säure enthält, wie die höchst concentrirte. Mollerat legte nachher durch Wägungsversuche dar, dass das specifische Gewicht der concentrirten Säure mit dem Zusatz von Wasser bis zu einem gewissen Maximum steigt, und dann in

dem Maße, wie mehr Wasser hinzukommt, wieder abnimmt\*).

Wird die concentrirte Essigsäure mit Ueberjodsäure in einem bestimmten Verhältnisse vermischt, so wird die Ueberjodsäure unter Entwicklung von Kohlensäuregas zu Jodsäure reducirt, und die Acetylsäure in Formylsäure verwandelt. — Die Zersetzung der Acetylsäure durch Chlor ist schon bei der Chloroxalsäure angeführt worden.

Die Acetylsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	47,103 . . .	4
Wasserstoff . . .	5,869 . . .	6
Sauerstoff . . . .	47,028 . . .	3.

Atomgewicht =  $637,92 = C^4H^6 + 3O$ , oder  $\bar{A}c$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 15,676

Da die Acetylsäure nicht in wasserfreier Form bekannt ist, so hat auch ihr spezifisches Gewicht in Gasform nicht factisch bestimmt werden können. Aber wir haben gesehen, dass das spezifische Gewicht der wasserhaltigen Säure durch Versuche bestimmt worden ist, und daraus können verschiedene in der Folge wichtige Bestimmungen hergeleitet werden. Wenn sich 4 Volumen Kohlenstoffgas und 6 Vol. Wasserstoffgas, bei der Vereinigung zu Acetyl, von 10 zu 2 Vol. condensirt haben, so wiegt 1 Vol. Acetylgas = 1,8672, und wenn sich diese 2 Vol. mit 3 Vol. Sauerstoffgas vereinigt und dabei von 5 zu 2 Vol. condensirt haben, so wiegt 1 Vol. Acetylsäuregas = 3,525, was wir außerdem durch das spezifische Gewicht des acetylsauren Aethyloxyds in Gasform, welches an seinem Ort angeführt werden soll, bestätigt finden werden. 2 Vol. Acetylsäure enthalten 3 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Was-

\*) Mollerat's Bestimmungen sind folgende:

Höchst concentrirte Acetylsäure, specif. Gewicht = 1,0630			
110 Theile Säure	+ 10	Theile Wasser,	" 1,0742
" " "	22,5	" "	" 1,0770
" " "	32,5	" "	" 1,0791
" " "	43,0	" "	" 1,0763
" " "	55,0	" "	" 1,0742
" " "	66,5	" "	" 1,0728
" " "	97,5	" "	" 1,0658
" " "	108,5	" "	" 1,0637
" " "	118,2	" "	" 1,0630.



ergas enthalten 1 Vol. Sauerstoffgas; dies ist also das relative Verhältniss, worin sie sich vereinigen müssen. Wenn sich diese 4 Vol. bei der Vereinigung von 4 zu 3 Vol. condensirt haben, so ist das specifische Gewicht der wasserhaltigen Acetylsäure in Gasform = 2,7634, eine Zahl, die mitten zwischen die beiden Resultate von Dumas' directen Wägungsversuchen fällt.

Die Acetylsäure ist eine von Alters her bekannte Säure; aber die älteren Chemiker kannten sie nicht in concentrirter Form. Westendorff erhielt sie zuerst in einem höhern Grade von Concentration durch trockne Destillation von krystallisirtem acetylsauren Kupferoxyd, und nannte sie *Acetum radicatum*. Die auf diese Weise bereitete Säure enthält jedoch viel Aceton. Lowitz glückte es zuerst, die Säure so concentrirt hervorzubringen, dass sie krystallisirte.

Die Acetylsäure wird zu ökonomischen, industriellen und medicinischen Zwecken angewandt, und ist im Laboratorium des Chemikers ein unentbehrliches Reagens.

Die Acetylsäure bildet eine eigenthümliche gepaarte Schwefelsäure, welche von Melsens entdeckt und mit dem nicht passenden Namen *Acide sulfacétique* benannt worden ist. Wenn man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure sich in höchst concentrirter Essigsäure condensiren lässt, so vereinigen sich beide Säuren. 1 Atom concentrirte Acetylsäure giebt mit 2 At. wasserfreier Schwefelsäure 2 At. von der gepaarten Säure. 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff aus der Acetylsäure vereinigen sich zu 1 At. Wasser, der Rest von der Acetylsäure,  $C^2H^2O^2$ , theilt sich zwischen den beiden Atomen der Schwefelsäure; es entsteht eine gepaarte Säure, welche aus  $C^2H^2O\ddot{S}$  zusammengesetzt ist und *Formyloxyd-Schwefelsäure* genannt werden konnte. Jedes Atom dieser Säure ist mit 1 At. Wasser verbunden, wovon das eine vorher mit der Acetylsäure verbunden war und das andere neugebildet ist. Verdünnt man die saure Masse, welche durch Sättigung der Acetylsäure mit wasserfreier Schwefelsäure erhalten wird, mit Wasser und sättigt sie mit kohlensaurer Baryterde oder mit kohlensaurem Bleioxyd, so fällt damit die freie Schwefelsäure nieder, während die gepaarte ein lösliches Salz bildet, welches krystallisirt erhalten werden kann. Das Barytsalz kann mit einer genau abgepassten Menge von Schwefelsäure zer-

setzt werden, und aus dem Bleisalze lässt sich das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernen. Die Auflösung der freigewordenen Säure, im luftleeren Raume abgedampft, schießt in Krystallen an, welche, nach Melsens, aus  $2C^2H^2O\bar{S}H + 3H$  zusammengesetzt sind. Melsens und Dumas betrachten den Paarling als eine Acetylsäure, in welcher 2 Atome Wasserstoff gegen 1 At. schwefliger Säure ausgewechselt worden sind, welche letztere darin nach ihrer Meinung dieselbe Rolle spielt, wie 1 Aequiv. Wasserstoff. Diese Säure sättigt dann 2 At. Basis.

*Acetylige Säure.* Diese noch etwas problematische Säure wurde 1835 von Liebig entdeckt, welcher fand, dass Alkohol, wenn man ihn mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, die Bildung eines sehr flüchtigen Körpers veranlasst, den er Aldehyd nannte, und welchen ich unter den Zersetzungs-Producten des Alkohols beschreiben werde. Dieser Körper ist gewissermaßen Alkohol, der  $\frac{1}{3}$  von seinem Wasserstoffgehalt verloren hat, ohne Veränderung in seinen übrigen Bestandtheilen, und besteht aus  $C^4H^6O^2$ . Er enthält also 2 At. Wasserstoff mehr, als eine Verbindung von 1 At. Acetyl mit 2 At. Sauerstoff, was die Zusammensetzung der acetyligen Säure sein würde.

Liebig fand, dass wenn der Aldehyd, verdünnt mit Wasser, worin er nach allen Verhältnissen auflöslich ist, mit einem leicht reducibaren basischen Oxyde in Berührung kommt, sich 2 At. Wasserstoff zu Wasser oxydiren, und das Metall reducirt wird, während ein anderer Theil von dem Oxyd mit einer dadurch entstandenen Säure zu einem Salz zusammentritt.

Wird eine Lösung von Aldehyd in Wasser mit Silberoxyd gemengt und damit sehr gelinde erwärmt, so wird Silber reducirt, welches in Gestalt einer spiegelglänzenden Haut die Innenseite des Glases belegt, und in der Flüssigkeit ist dann ein Silbersalz aufgelöst enthalten. Setzt man das Silberoxyd allmählig in kleinen Antheilen hinzu, bis der Geruch des Aldehyds verschwunden ist, so findet man, dass die Hälfte vom Silberoxyd zu Metall reducirt worden ist, und die andere Hälfte sich in der Flüssigkeit aufgelöst hat. Dabei hat sich nichts Gasförmiges entwickelt. Hieraus ist es klar, dass der Aldehyd 2 At. Wasserstoff verloren hat und dadurch in  $C^4H^6O^2$  übergegangen ist, und dass das Silbersalz acetyligsaures Silberoxyd ist. Fällt man das Silberoxyd durch Barytwasser aus, so ent-

hält die Lösung acetylige Säure Baryterde, und wenn dann die Flüssigkeit mit dem gefällten Silberoxyd erhitzt wird, so wird auch dieses reducirt, und darauf enthält die Flüssigkeit acetylige Säure Baryterde, vollkommen erkennbar an ihren Eigenschaften, so wie auch dadurch, dass sie durch Destillation mit Schwefelsäure Acetylsäure giebt. In diesem Fall ist also die Reduction des Silberoxyds dadurch entstanden, dass die acetylige Säure davon 1 At. Sauerstoff aufgenommen und sich damit zu Acetylsäure oxydirt hat. Diese Thatsachen scheinen also auf eine entscheidende Weise darzulegen, dass es eine acetylige Säure giebt. Aber diese Säure ist zu veränderlich, als dass sie frei in einer einigermaßen concentrirten Form erhalten werden könnte. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung des acetyligsauren Silberoxyds, so fällt Schwefelsilber nieder und die Säure wird frei in der Flüssigkeit. Sie schmeckt nach Liebig's Angabe rein sauer, röthet Lackmuspapier und lässt sich mit Salzbasen verbinden. Wird die Lösung ihrer Salze in der Luft verdunstet, so erleidet sie eine doppelte Zersetzung. Ein Theil derselben verwandelt sich in acetylsaures Salz, und ein anderer Theil in eine Verbindung des Alkali's mit einem braunen harzartigen Körper. Verdunstet man sie im luftleeren Raume, so werden sie gegen das Ende ebenfalls gelb, und vermischt man sie dann mit Schwefelsäure, um die Säure in einer concentrirteren Form frei zu machen, so schwärzt sich das Gemenge und entwickelt dabei einen Geruch, der die Augen angreift. Dessen ungeachtet darf man doch nicht die Hoffnung aufgeben, diese Säure im isolirten Zustande kennen zu lernen. Der mächtige Einfluss der Alkalien veranlasst, dass viele Säuren mit zusammengesetztem Radical durch sie zersetzt werden, und die Schwefelsäure zersetzt viele von den Säuren, welche auf andere Weise unverändert abgeschieden werden können. Also kann es vielleicht glücken, die acetylige Säure in concentrirterer Form zu erhalten, dadurch, dass man acetyligsaures Silberoxyd oder Bleioxyd im luftleeren Raume verdunstet und nachher durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Die acetylige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	55,86	4
Wasserstoff . . . .	6,96	6
Sauerstoff . . . .	37,18	2.

Atomgewicht = 537,92 =  $\ddot{A}c$ . Ihre Sättigungscapacität beträgt die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt, oder = 18,59.

*Unteracetylige Säure.* Liebig hat gefunden, dass der Aldehyd in vollkommen wasserfreiem Zustande, wenn man kleine Portionen Kalium nach einander hineinlegt, unter Entwicklung von Wasserstoffgas zersetzt wird, und dass, wenn am Ende genug Kalium hinzugekommen ist, um alles zu zersetzen, ein weißes Salz zurückbleibt, welches einen etwas alkalischen Geschmack besitzt und sich in Wasser auflöst. Wird die Auflösung desselben mit Silberoxyd digerirt, so wird dieses dadurch reducirt und es entsteht ein acetylsaures Salz. Zersetzt man das Salz durch Schwefelsäure, so entwickelt sich nicht wiederhergestellter Aldehyd. Dies ist Alles, was man bis jetzt darüber weiß; aber es kann schwerlich auf eine andere Weise erklärt werden, als dass das Kalium aus 1 At. Aldehyd,  $= C^4H^8O^2$ , 2 At. Wasserstoff gasförmig entwickelt und sich mit 1 At. Sauerstoff vereinigt hat, wodurch ein Salz gebildet wird, welches aus  $K + C^4H^6O$  besteht, dessen Säure also aus 1 Atom Acetyl und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt ist. Dieses Verhalten verdient in hohem Grade, wegen seines theoretischen Interesses, durch ausführliche Untersuchungen verfolgt zu werden.

*Acetyl.* In isolirtem Zustande kennen wir diesen Körper nicht. Ich werde bei der Abhandlung des Verhaltens des Alkohols zu concentrirter Schwefelsäure, unter dem Namen Weinöl, eines flüssigen Körpers erwähnen, der die Zusammensetzung des Acetyls hat, und vielleicht Acetyl ist, vielleicht aber auch nur ein damit isomerischer Körper. Er ist aus diesem Gesichtspunkte nicht untersucht worden.

Das Acetyl besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	88,921 . . .	4
Wasserstoff . . .	11,079 . . .	6.

Atomgewicht = 337,92 =  $C^4H^6$  oder  $\ddot{A}c$ . Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass es in Gasform ein specifisches Gewicht von 1,8672 haben muss, was wir auch im Folgenden durch seine gasförmigen Verbindungen mit Chlor bestätigt finden werden.

Wenn wir uns die Zersetzung der Acetylsäure durch Chlor

zu Chloroxalsäure in's Gedächtniss zurückrufen, so bietet sich noch eine andere Ansicht von der Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie nämlich eine gepaarte Oxalsäure wäre, deren Paarling  $C^2H^6$  ist, gleichwie der Paarling in der Chloroxalsäure  $C^2Cl^6$  ist, dem zufolge die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings von  $C^2H^6$  zu  $C^2Cl^6$  bestehen würde. Es ist natürlicher Weise unmöglich schon jetzt einzusehen, ob diese Ansicht richtiger als die oben vorgetragene ist. Inzwischen ist es nützlich, auf deren Möglichkeit aufmerksam gemacht zu haben; sie steht in keinem Widerspruch mit den Verbindungen zwischen Acetyl und Chlor, die ich jetzt anführen werde, und auf welche alle sie anwendbar ist mit der Annahme, dass der Paarling dem Radical folgt.

Wir kennen noch keine isolirte Verbindung des Acetyls mit Schwefel oder mit Phosphor, wohl aber Verbindungen mit Acetylsulfid, welche weiter unten angeführt werden sollen.

*Verbindungen des Acetyls mit Chlor.* Dadurch, dass der Alkohol und Aether 4 At. Kohlenstoff enthalten, verbunden mit mehr als mit 6 At. Wasserstoff und mit weniger als mit 3 At. Sauerstoff, haben sie eine besondere Neigung, Wasserstoff abzugeben, bis Acetyl entsteht, welches sich, je nach den Umständen, entweder mit mehr Sauerstoff, oder mit Chlor, wenn man dieses darauf einwirken lässt, oder mit Sauerstoff und mit Chlor zugleich vereinigt. Der Alkohol und die Aetherarten sind mehr, als andere Körper, mit Chlor behandelt worden, daher hat man eine sehr große Anzahl von Verbindungen dieser Art entdeckt.

*Acetylchlorid*, ist von Regnault entdeckt und von ihm *Chlorure d'aldehydène* genannt worden. Man erhält es, wenn das Elaylchlorür (der sogen. Chloräther, S. 297) in Alkohol gelöst und dazu ein wenig Kalihydrat gesetzt wird. Die Lösung geschieht in einer Flasche, die wohl verschlossen wird. Das Gemisch wird einige Stunden hingestellt und unterdessen häufig umgeschüttelt. Dabei fällt Chlorkalium nieder, und, wenn sich dieses nicht mehr vermehrt, versieht man die Oeffnung der Flasche mit einem Kork, durch welchen ein Gasleitungsrohr geht, welches mit einem passenden Apparat in Verbindung gesetzt ist, so dass das Gas durch Schwefelsäure und hierauf zu einem Quecksilberapparat geführt werden kann.

Dann wird die Flasche in warmes Wasser gestellt, welches man allmählig erhitzt, bis die Entwicklung des Gases beginnt. Mit ihm gehen Alkoholdämpfe weg, die aber von der Schwefelsäure absorbirt werden. Das gasförmige Acetylchlorid besitzt einen eigenthümlichen zwiebelähnlichen Geruch; es verdichtet sich bei  $-17^{\circ}$  zu einem farblosen Liquidum. Das Gas hat 2,166 specifisch. Gewicht. Durch den elektrischen Funken wird es nicht zersetzt, und Kalium wirkt nicht darauf bei gewöhnlicher Lufttemperatur; beim Erhitzen geräth es aber damit in's Glühen unter Bildung von Chlorkalium, Abscheidung von Kohle und Erzeugung eines krystallinischen Sublimats, welches im Ansehen dem Naphthalin gleicht. Das Gas wird von Alkohol absorbirt, von Wasser aber wenig. Sein Verhalten zu Sauerstoffgas, Chlorgas, Aether, Kalihydrat, Baryterde, u. s. w., ist nicht untersucht worden.

Das Acetylchlorid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	38,495 . . .	4
Wasserstoff . . .	4,796 . . .	6
Chlor . . . . .	56,709 . . .	2.

Atomgewicht =  $780,57 = C^4H^6 + 2Cl$ , oder  $AcCl$ . In Gasform besteht es aus 1 Volum Acetylgas und 1 Vol. Chlorgas, ohne Condensation verbunden zu 2 Vol. Das danach berechnete specif. Gewicht seines Gases wird = 2,1538.

Die Erklärung seiner Bildung ist folgende: 2 At. Elaylchlorür, die zusammen  $4C + 8H + 4Cl$  enthalten, verlieren durch die Einwirkung des Kali's 2 At. Chlor, die Chlorkalium bilden mit 1 Atom Kali, dessen Sauerstoff dabei abgeschieden wird und 2 At. Wasserstoff zu Wasser oxydirt, worauf  $4C + 6H + 2Cl$  übrig bleiben.

*Acetylsuperchlorür* ist noch nicht in isolirter Gestalt bekannt, aber ich werde weiter unten einer Verbindung erwähnen, welche wahrscheinlich aus acetyliger Säure mit Acetylsuperchlorür besteht.

*Acetylsuperchlorid* ist ebenfalls von Regnault entdeckt worden, welcher dasselbe durch Einleiten des Acetylchloridgases in Antimonsuperchlorid erhielt. Das Gas wurde davon unter Entwicklung von Wärme absorbirt, und das vorher flüssige Antimonsuperchlorid erstarrte allmählig zu einer festen Masse.

Das Antimonsuperchlorid besteht aus 1 Aequivalent Antimon und 5 Aequivalenten Chlor, und es absorbiert 1 At. Acetylchloridgas, um diesen festen Körper zu bilden. Wenn dann dieser erhitzt wird, so destilliert Acetylsuperchlorid davon ab, während Antimonchlorid zurückbleibt, welches aus 1 Aequivalent Antimon und 3 Aequivalenten Chlor besteht. 2 Aequivalente Chlor haben sich also davon mit dem Acetylchloridgas vereinigt. Das überdestillierte Acetylsuperchlorid ist ein Liquidum, welches zuerst durch Antimonchlorid verunreinigt erhalten wird, von dem man es durch Waschen mit einer Auflösung von Tartrylsäure (Weinsäure) in Wasser befreit. Das Acetylsuperchlorid bleibt dabei ungelöst; man trocknet es dann und rectificirt es über wasserfreie kausische Kalkerde, um es völlig rein zu erhalten. Das zuerst übergehende enthält meistens ein wenig Elaylchlorür. Das Liquidum fängt dann bei  $+ 90^{\circ}$  an zu sieden, worauf der Siedepunkt allmählig bis auf  $+ 115^{\circ}$  steigt; wenn dieser Siedepunkt erreicht ist, wird die Vorlage gewechselt und was dann überdestillirt, ist reines Acetylsuperchlorid.

Man erhält dasselbe auch, wenn man Chlorgas bis zur völligen Sättigung in Elaylchlorür leitet, dann das Liquidum destillirt, und, wenn der Siedepunkt auf  $+ 115^{\circ}$  gestiegen ist, die Vorlage wechselt und auffängt was von da an überdestillirt. Das Acetylsuperchlorid entsteht in diesem Fall dadurch, dass aus 2 At. Elaylchlorür,  $= C^4H^8Cl^4$ , 2 At. Wasserstoff weggenommen und in Chlorwasserstoffsäure verwandelt werden, während dafür 2 At. Chlor eintreten, wodurch  $C^4H^6Cl^6$  gebildet wird.

Das Acetylsuperchlorid ist eine ätherähnliche Flüssigkeit, die wie Elaylchlorür riecht, 1,442 specif. Gewicht besitzt, einen constanten Siedepunkt von  $+ 115^{\circ}$  und in Gasform ein specif. Gewicht von 4,607 hat. Wir haben schon im Vorhergehenden angeführt, dass es durch Kalihydrat unter Entwicklung von Wärme in Formylchlorid zersetzt wird. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	18,037 . . .	4
Wasserstoff . . .	2,247 . . .	6
Chlor . . . . .	79,716 . . .	6.

Atomgewicht  $= 1665,9 = C^4H^6Cl^6$  oder  $AcCl^3$ . In Gas-

form besteht es aus 1 Vol. Acetylgas und 3 Vol. Chlorgas, condensirt von 4 zu 2 Vol. Das danach berechnete specif. Gewicht wird = 4,5941.

*Para-Acetylsuperchlorid* ist von Regnault entdeckt worden, welcher dasselbe *Ether hydrochlorique monochloruré* genannt hat. Gleichwie das vorhergehende aus Elaylchlorür erhalten wird, so entsteht dieses aus dem Para-Elaylchlorür, einem mit dem Elaylchlorür isomerischen Körper, der gebildet wird, wenn Aethylchlorür und Chlorgas unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichts auf einander wirken, wie ich bei den Aetherarten beschreiben werde.

Man gießt auf das Paraelaylchlorür eine Schicht Wasser, und leitet in das erstere Chlorgas, so dass dieses dann das Wasser durchströmt. Das Chlorgas, welches durch das Wasser weggeht, wird von hier in ein kleines Gefäß geleitet, welches man künstlich abkühlt, weil darin ein wenig Paraelaylchlorür abdunstet, welches auf diese Weise condensirt wird. Sobald das Wasser und das Paraelaylchlorür mit Chlorgas gesättigt sind, gießt man das, was sich in dem abgekühlten Gefäße condensirt hat, zu dem Uebrigen zurück, verschließt die Flasche und lässt sie einige Tage im unmittelbaren Sonnenlichte stehen. Dabei geht dann die Verwandlung vor sich. Das Wasser wird hierauf abgegossen, das ölähnliche Liquidum gewaschen, durch eingelegte Stücke von Chlorcalcium getrocknet, und zuletzt destillirt. Dabei geht zuerst unzersetztes Paraelaylchlorür über, während dem sich der Siedepunkt allmählig erhöht; wenn er auf  $+ 75^{\circ}$  gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt und das, was dann übergeht und was Paraacetylsuperchlorid ist, aufgesammelt, so lange sich der Siedepunkt bei  $+ 75^{\circ}$  erhält. Fängt er an höher zu steigen, so wird die Vorlage gewechselt, weil das Superchlorid nun von Paraformylsuperchlorid begleitet wird. Das anfänglich Ueberdestillirte, ehe der Siedepunkt constant geworden war, giebt, wenn man es auf ähnliche Weise wieder mit Chlor behandelt, noch mehr von derselben Verbindung.

Das Paraacetylsuperchlorid ist ein farbloses, ätherartiges Liquidum, welches wie Elaylchlorür riecht, 1,372 specif. Gewicht bei  $+ 16^{\circ}$  hat, bei  $+ 75^{\circ}$  siedet, und in Gasform dasselbe specif. Gewicht besitzt, wie das Acetylsuperchlorid, mit dem es auch gleiche Zusammensetzung und Atomgewicht hat.



Es wird nicht durch Kali in Alkohol zersetzt unter Bildung von Formylchlorid; wird aber die Flüssigkeit lange Zeit gekocht, so zersetzt es sich langsam unter Bildung von acetylsaurem Kali und Chlorkalium.

*Verbindungen des Acetylsuperchlorids mit anderen Körpern.* Das Acetylsuperchlorid ist mit Acetylsäure, mit Acetylsulfid und mit Formylsuperchlorid verbunden erhalten worden.

*Acetyl-Biaci-Chlorid* ist von Malaguti entdeckt worden, welcher dasselbe *Ether acétique chloruré* nannte. Es wird erhalten, wenn man trocknes Chlorgas in acetylsaures Aethyloxyd (Essigäther) leitet, während man dasselbe mit einem Kältegemisch umgiebt, so dass die Temperatur desselben unter 0° ist. Das Gas wird davon unter Erwärmung und so heftig eingesogen, dass, wenn die Abkühlung nicht hinreichend wäre, die Masse durch die Hitze zerstört werden würde. Das Liquidum färbt sich gelb und nimmt bedeutend an Volum zu. Die Flüssigkeit wird dabei so mit Salzsäure übersättigt, dass diese, wenn das Einleiten des Chlors einige Stunden lang fortgesetzt worden ist, anfängt, in sehr reichlicher Menge gasförmig entwickelt zu werden. Wenn dann die Entwicklung von Salzsäure wieder anfängt abzunehmen, so entfernt man das Kältegemisch und umgiebt das Gefäß mit Wasser von gewöhnlicher Lufttemperatur, und zuletzt, wenn das Chlorgas beginnt nicht mehr absorbirt zu werden, so erwärmt man das Wasser allmähig, erhält es dann lange Zeit bei + 90°, während fortwährender rascher Einleitung von Chlorgas, und zuletzt lässt man das Wasser während der Einleitung sieden. Hat man 50 bis 100 Grammen acetylsaures Aethyloxyd angewandt, so kann der Versuch zwei ganze Tage erfordern, ehe die Einwirkung des Chlors vollendet ist. — Man bekommt auf diese Weise ein saures, gelbes, rauchendes Liquidum, welches man in einem offenen Gefäße im Wasserbade erhitzt, bis der größte Theil von der darin enthaltenen Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben ist. Darauf erhitzt man es im Oelbade über + 100°, und wenn es dabei anfängt, eine dunklere Farbe zu bekommen, so lässt man es sogleich erkalten. Dies findet gewöhnlich zwischen + 100 und + 110° statt. Darauf wird das Liquidum mit kleinen Quantitäten Wassers nach einander gewaschen, um den Rest von Chlorwasserstoffsäure daraus zu entfernen, und zuletzt im luftleeren Raume getrock-

net, in den man ein Gefäß mit concentrirter Schwefelsäure und ein anderes mit trockenem Kalkhydrat gestellt hat.

Man erhält auf diese Weise ein farbloses Liquidum, welches wie concentrirte Acetylsäure riecht und einen stechenden Geschmack besitzt, der stark im Schlunde reizt. Es hat 1,301 specif. Gewicht bei  $+ 12^{\circ}$ , ist nicht flüchtig, sondern fängt bei  $+ 110^{\circ}$  an gelb zu werden und Chlorwasserstoffsäure zu entwickeln. Es löst sich nicht in Wasser, aber gut in Alkohol und in Aether. In einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol wird es aufgelöst und augenblicklich in acetylsaures Kali und in Chlorkalium zu einer gleichen relativen Anzahl von Atomen zersetzt. Durch Kali in Wasser wird es auf dieselbe Weise zersetzt, aber langsamer, weil es in unzersetztem Zustande darin unlöslich ist. Es besteht nach Malaguti's Analyse aus:

	Proc.	At.		Proc.
Kohlenstoff	30,644	12	1 At. Acetylsuperchlorid = $4C + 6H + 6Cl$	56,65
Wasserstoff	3,818	18	2 At. Acetylsäure = $8C + 12H$	+ 60 43,35
Chlor	45,142	6		
Sauerstoff	20,396	6	= $12C + 18H + 6Cl + 60.$	

Atomgewicht = 2941,8 =  $AcCl^3 + 2\ddot{A}c.$

*Acetyl-Aci-Bichlorid*, ist ebenfalls von Malaguti entdeckt und beschrieben worden, welcher es *Ether chlorur* nannte. Es wird erhalten, wenn man wasserfreien Aether mit Chlorgas behandelt, unter Beachtung ganz derselben Vorsichtsmaßregeln, welche bei dem vorhergehenden angeführt worden sind, mit dem Unterschiede, dass es zur Entfernung der Salzsäure eine Erhitzung von  $+ 135^{\circ}$  bis  $+ 140^{\circ}$  verträgt, ehe es anfängt sich zu färben.

Es ist ein farbloses Liquidum, welches etwas nach Fenchel riecht und schmeckt. Sein specif. Gewicht ist 1,5008. Es ist nicht flüchtig und fängt bei  $+ 140^{\circ}$  an sich zu schwärzen und Chlorwasserstoffsäure zu entwickeln. Es ist unlöslich in Wasser, aber es zersetzt sich dadurch allmähig in Acetylsäure und Chlorwasserstoffsäure, die sich in dem Wasser auflösen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Wird das Gemenge destillirt, so geht ein wenig Chloral über. In Wasser aufgelöstes Kali zersetzt es nicht viel rascher als Wasser allein. Durch Alkohol und Kali wird es sogleich zersetzt. In beiden Fällen entstehen auf 3 At. acetylsaures Kali auch 3 At. Chlorkalium. Bei der Zer-

setzung durch Alkohol und Kali kommt es vor, dass durch Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser ein wenig Formylsuperchlorid niederfällt, welches jedoch nur ein zufälliges Product einer zu weit getriebenen Einwirkung des Chlors ist.

Es besteht nach Malaguti's Analyse aus:

	Proc.	At.			Proc.
Kohlenstoff	22,708	12	2 At. Acetylsuper-		
Wasserstoff	2,829	18	chlorid	= 8C + 12H + 12Cl	83,928
Chlor . .	66,903	12	1 At. Acetylsäure	= 4C + 6H	+ 30 16,072
Sauerstoff .	7,560	3		<hr/>	
				= 12C + 18H + 12Cl + 30.	

Atomgewicht 3969,75 = 2 AcCl<sup>2</sup> + Äc.

Wird dieser Körper mit Kalium behandelt, so wirken sie in der Kälte nicht aufeinander, aber in der Wärme nimmt das Kalium daraus die halbe Anzahl der Chloräquivalente auf, unter Entwicklung eines gasförmigen Körpers, der über Wasser, worin er unlöslich ist, aufgesammelt werden kann. Die Eigenschaften dieses Gases sind im Uebrigen nicht studirt worden, aber Malaguti hat dasselbe analysirt und darin Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff in den relativen Verhältnissen gefunden, dass sie sehr nahe der Formel 12 C + 18 H + 6 Cl + 3 O entsprechen; daraus scheint geschlossen werden zu können, dass es 3 Volumen Acetyl enthält, verbunden mit 3 Äquivalenten Chlor und mit 3 Atomen Sauerstoff. Aber eine solche Verbindung gestattet keine wahrscheinliche Theilung der Acetyl-Atome zwischen denen des Chlors und des Sauerstoffs. Die relativen Gewichts-Quantitäten der Grundstoffe stimmen eben so gut mit folgenden relativen Atomen überein: 8 C + 12 H + 4 Cl + 2 O, die sich zu 1 Atom Acetylsuperchlorür und 1 Atom acetyliger Säure vertheilen lassen, was um so viel wahrscheinlicher ist, da diese Verbindungen am gewöhnlichsten in solchen Verhältnissen stattfinden, dass das Chlorid und das Oxyd sich auf einerlei proportionalem Verbindungsgrade befinden. Dieses Gas würde dann = AcCl<sup>2</sup> + Äc sein.

*Acetyl-Biaci-Chlorid mit Formyl-Biaci-Chlorid.* Ist ebenfalls von Malaguti entdeckt worden, welcher dasselbe *Formiate d'éther chloruré* genannt hat. Man erhält es aus formylsaurem Aethoxyd (Ameisensäure-Aether) durch Behandlung mit Chlor nach den bei dem Acetyl-Biaci-Chlorid gegebenen

Vorschriften. Dadurch bekommt man ein ölähnliches, farbloses Liquidum, welches Lackmuspapier röthet, gewürzhaft riecht und bitter schmeckt. Dasselbe hat 1,261 specif. Gewicht bei  $+ 16^{\circ}$ , ist nicht flüchtig, sondern fängt etwas über  $+ 100^{\circ}$  an zersetzt zu werden. Es ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und in Aether. Durch Wasser wird es sehr langsam in Acetylsäure, Formylsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Von einer Kalilösung in Wasser wird es sehr rasch zersetzt, wodurch aufser Chlorkalium acetylsaures und formylsaures Kali gebildet werden. Malaguti hat dasselbe analysirt und den Chlorgehalt darin etwas niedriger gefunden, als der theoretischen Quantität entspricht \*). Aber da sich die Zusammensetzung a priori einsehen lässt, und mit dem von ihm gefundenen Chlorgehalte keine andere wahrscheinliche Formel möglich ist, so trage ich kein Bedenken, die Verbindung zusammengesetzt zu betrachten aus:

	Proc.	At.		
Kohlenstoff	25,237	18	1 At. Formylsuperchlorid	$= 2 C + 2 H + 6 Cl$
Wasserstoff	2,795	24	2 At. Formylsäure	$= 4 C + 4 H \quad + 60$
Chlor	49,571	12	1 At. Acetylsuperchlorid	$= 4 C + 6 H + 6 Cl$
Sauerstoff	22,397	12	2 At. Acetylsäure	$= 8 C + 12 H \quad 60$
				$= 18 C + 24 H + 12 Cl + 120$

Atomgewicht  $5357,82 = (FoCl^3 + 2 \ddot{F}o) + (AcCl^3 + 2 \ddot{A}c)$ .

*Verbindungen des Acetylsulfids mit Acetylsäure und mit Acetylsuperchlorid.* Auch diese Verbindungen sind von Malaguti entdeckt worden. Wenn man Acetyl-Aci-Bichlorid in einer tubulirten Retorte, die mit einer tubulirten Vorlage versehen ist, im Wasserbade bis zu  $+ 90^{\circ}$  oder  $+ 100^{\circ}$  erhitzt, während ein Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet wird, so entsteht Salzsäure, das Acetyl vereinigt sich mit Schwefel, und die neue Verbindung von Acetylsulfid, Acetylsäure und Acetylchlorid destillirt in die Vorlage über; aber man erhält nicht viel davon, ehe die dabei gebildete Salzsäure

\*) Das Resultat der Analyse ist nämlich:

Kohlenstoff . . . . .	24,04
Wasserstoff . . . . .	2,88
Chlor . . . . .	46,73
Sauerstoff und Verlust . . . . .	26,35

Er glaubt jedoch selbst, dass dasselbe zu derselben relativen Anzahl von Atomen führe, welche hier angegeben worden ist.

den Rückstand in der Retorte geschwärzt und zerstört hat.

Das Destillat erstarrt nach 24 bis 48 Stunden zu einer weichen krystallisirten Masse. Man legt diese dann auf Löschpapier, welches einen ölartigen Körper einsaugt, mit dem die Krystalle gemengt sind. Darauf presst man sie zwischen neuem Löschpapier völlig aus.

Die ausgepressten Krystalle löst man in der möglich kleinsten Quantität siedenden, wasserfreien Alkohols auf, aus dem dann beim Erkalten nadelförmige Krystalle anschießen, die man häufig 2 bis 3 Linien lang erhält. Die davon abgossene Lösung lässt man freiwillig verdunsten, so lange sich noch nadelförmige Krystalle daraus absetzen. Nachdem dieselben sich zu vermehren aufgehört haben, wird die Mutterlauge abgossen, welche dann noch einen löslicheren Körper enthält, der bei fortgesetzter Verdunstung in blättrigen Krystallen anschießt. Beide Arten von Krystallen werden dann noch, jede für sich, ein paarmal mit wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt, um die leichter lösliche richtig von der schwerer löslichen zu trennen.

Die schwerer löslichen Krystalle sind Acetyl-Aci-Bisulfid. Sie bilden farblose Nadeln, die etwas nach Chlorschwefel riechen, wiewohl sie keine Spur von Chlor enthalten. Sie schmelzen zwischen  $+ 120^{\circ}$  und  $+ 123^{\circ}$ , und erstarren darauf beim Erkalten wieder krystallinisch, eine harte und spröde Masse bildend. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch in Alkohol aufgelöstes Kali werden sie zersetzt, und dabei bilden sich acetylsaures Kali und Schwefelkalium.

Sie bestehen nach Malaguti's Analyse aus:

	Proc.	At.		Proc.
Kohlenstoff	35,761	12	2 At. Acetyl-	
Wasserstoff	4,456	18	sulfid = 8 C + 12 H + 6 S	74,692
Schwefel	44,881	6	1 At. Acetyl-	
Sauerstoff	11,902	3	säure = 4 C + 6 H + 3 O	25,308
			= 12 C + 18 H + 6 S + 3 O	

Atomgewicht 2520,84 = 2  $\ddot{\text{Ac}}$  +  $\ddot{\text{Ac}}$ . Es lässt sich voraussehen, dass wenn man Acetyl-Aci-Bichlorid mit einem Schwefelmetalle, z. B. mit Schwefelsilber oder Schwefelblei, destillirt, oder wenn man eine Lösung von Acetyl-Aci-Bichlorid in Alkohol mit diesen Schwefelmetallen digerirt, dasselbe ohne so großen

Verlust, wie bei dem vorhergehenden Versuche, in Acetyl-Aci-Bisulfid verwandelt werden müsse, indem das Schwefelmetall seinen Schwefel gegen Chlor auswechselt. Malaguti hat diesen Körper *Ether sulfuré* genannt.

Die blättrigen Krystalle sind eine Verbindung von Acetyl-Aci-Bisulfid mit Acetyl-Aci-Bichlorid. Sie bilden farblose Blätter, die sich fettig anfühlen, unangenehm riechen, zwischen  $+ 70^{\circ}$  und  $+ 72^{\circ}$  schmelzen, und beim Erkalten blättrig krystallinisch wieder erstarren. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und in Aether, und wird durch Kali in Alkohol zersetzt, unter Bildung von acetylsaurem Kali, Schwefelkalium und Chlorkalium.

Er besteht nach Malaguti's Versuchen aus:

	Proc.	At.		
Kohlenstoff	27,777	24	1 At. Acetyl-Aci-	
Wasserstoff	3,462	36	Bisulfid =	12 C + 18 H + 6S + 30
Chlor	40,921	12	1 At. Acetyl-Aci-	
Schwefel	18,596	6	Bichlorid =	12 C + 18 H + 12 Cl + 30
Sauerstoff	9,244	6		<hr/> = 24 C + 36 H + 12 Cl + 6S + 60

Atomgewicht  $6490,59 = (2\bar{A}c + \bar{A}c) + (2AcCl^3 + \bar{A}c)$ . Malaguti nennt ihn *Ether chlorosulfuré*.

Ueber die Zusammensetzungsart der nun angeführten Körper sind die Meinungen der Chemiker noch getheilt. Ich habe sie hier nach der Ansicht dargestellt, welche ich für die wahrscheinlichste halte, weil sie mit den Erfahrungen, die wir von entsprechenden Verbindungen in der unorganischen Natur gemacht haben, übereinstimmt. Weiter unten werden wir eine Verbindung von Antimon mit Schwefel und mit Sauerstoff kennen lernen, die so vollkommen mit dem Acetyl-Aci-Bisulfid übereinstimmt, dass man in der Formel von diesem nur das Symbol des Acetyls gegen das von Antimon zu vertauschen braucht, um die Formel für die Antimon-Verbindung zu bekommen. Malaguti, geleitet von Dumas' metaleptischer Theorie von der Auswechselung durch Grundstoffe, welche nachher die Rolle des ausgewechselten Grundstoffs spielen, hielt sie für Aetherarten, in welchen Schwefel und Chlor die Rolle von Wasserstoff spielen, und gab ihnen hiernach Namen. Liebig betrachtet sie als Oxychlorüre und Oxyulfüre vom Acetyl; aber er reducirt die Atomen-Anzahl darin auf die geringste mögliche, z. B. auf  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  oder selbst auf  $\frac{1}{6}$  von der

hier angegebenen Atomenanzahl, und gerade durch diese Reduction auf die geringste Atomen-Anzahl, welche außerdem durch keine Thatsache gerechtfertigt wird, wird man verhindert, eine deutliche Ansicht von ihrer Zusammensetzung zu bekommen. Derjenige, welcher die Atomen-Anzahl in dem acetylsauren Aethyloxyd, welches =  $8\text{ C} + 16\text{ H} + 4\text{ O}$  ist und über welche Anzahl die Meinungen nicht getheilt sind, auf die geringste mögliche =  $2\text{ C} + 4\text{ H} + \text{O}$  reduciren wollte, würde unmöglich jemals zu einem Begriff von der rationellen Zusammensetzung dieses Körpers gelangen.

*Verbindungen des Acetyls mit Brom.* *Acetylbromid*, wird aus Elaylbromid auf dieselbe Weise erhalten, wie beim Acetylchlorid angeführt worden ist, aber das Gas darf nicht durch Schwefelsäure geleitet werden, weil es dadurch zersetzt wird, sondern statt dessen durch eine schmale und hohe Wasser säule und darauf durch Chlorcalcium zum Quecksilberapparat. Das Gas gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorid, aber es verdichtet sich leichter, so dass man dieses Bromid flüssig erhalten kann, wenn sein Gas in eine mit einem Gemenge von zerstoßenen Eis und Kochsalz umgebene kleine Vorlage geleitet wird. Man erhält eine leichtflüssige, farblose Flüssigkeit, die einen zwiebelähnlichen Geruch und ein specif. Gewicht von 1,52 besitzt. Ihr Kochpunkt liegt unter  $0^{\circ}$ . Das specif. Gewicht des Gases = 3,691. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . . .	22,83 . . . . .	4
Wasserstoff . . . . .	2,84 . . . . .	6
Brom . . . . .	74,33 . . . . .	2

Atomgewicht 1316,26 = AcBr. Wenn es aus 1 Volum Acetylgas und 1 Volum Bromgas, ohne Condensation verbunden, besteht, so ist sein specif. Gewicht in Gasform = 3,6303.

*Acetylsuperbromid* ist ebenfalls von Regnault entdeckt werden. Es wird aus dem vorhergehenden erhalten, wenn man ein wenig Brom in das Gas bringt. Es vereinigt sich jedoch nicht damit, wenn nicht directes Sonnenlicht seinen Einfluss darauf ausübt, aber dann wird das Gas durch das Brom condensirt zu einem Liquidum, aus dem man einen Ueberschuss von Brom durch ein wenig verdünnte Kalilauge wegnehmen kann; aber am besten ist es, das Gas im geringen Ueberschuss anzuwenden, weil ein Ueberschuss an Brom bald an-

fängt auf das Superbromid einzuwirken, was sich durch Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zu erkennen giebt. Das Superbromid ist ein farbloses Liquidum, so schwer, dass es in Schwefelsäure untersinkt. Sein Siedepunkt ist höher als  $+100^{\circ}$ . Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	9,181 . . .	4
Wasserstoff . . .	1,145 . . .	6
Brom . . . . .	89,674 . . .	6.

Atomgewicht  $3272,87 = \text{AcBr}^3$ .

Wird das Acetylbromidgas mit einem gleichen Volum Chlorgas gemengt und das Gemenge dem Sonnenlichte ausgesetzt, so condensiren sie sich einander zu einem Liquidum, welches dem Superbromid vollkommen ähnlich ist; aber dasselbe ist eine Verbindung von 1 At. Acetylsuperbromid und 2 At. Acetylsuperchlorid  $= \text{AcBr}^3 + 2\text{AcCl}^3$ .

Von den *Verbindungen des Acetyls mit Jod* kennt man bis jetzt nur das *Acetyljodid*. Es wird aus Elayljodür mit Jod auf dieselbe Weise wie das vorhergehende, erhalten, und ist ebenfalls von Regnault entdeckt worden. Es ist weniger flüchtig, wie jene, destillirt von dem Alkohol erst zwischen  $+50^{\circ}$  und  $+60^{\circ}$  über, und kann in einer abgekühlten Vorlage aufgesammelt werden. Es geht zugleich ein wenig Elaylgas, worin eine Portion des Jodids verdunstet ist, über, was anzudeuten scheint, dass das Elayljodür gleichzeitig auf mehrfache Weise durch Kalihydrat zersetzt werden kann, was mit den vorhergehenden nicht der Fall ist. Das Jodid ist dem Bromid sehr ähnlich.

Regnault's Versuche, aus diesen Verbindungen das Acetyl zu reduciren, wollten nicht glücken. Er legte Kalium in das flüssige Bromid. Das Kalium überzog sich mit ein wenig Bromkalium und damit hörte die Einwirkung auf. Wenn das Gas des Bromids über erhitztes Eisen geleitet wurde, so entstand nicht eher eine Einwirkung, als bei einer Temperatur, die das frei gewordene Acetyl zersetzte in Kohle und Kohlenwasserstoffgase.

### 3. Tartrylsäure.

Die Tartrylsäure hat den Trivialnamen *Weinsteinsäure* oder *Weinsäure*. Der Name des Radicals ist von *Tartarus* abge-



stet werden, dem lateinischen Namen des Weinstein oder er Masse, welche sich aus Weinen absetzt, während sie auf ässern aufbewahrt werden. Der Weinstein enthält, aufer erschiedenen organischen Stoffen, von denen seine braune der gelbliche Farbe abhängt, hauptsächlich ein saures Salz, welches aus 1 Atom Kali und 2 Atomen Tartrylsäure besteht, nd welches in gereinigter Gestalt der Cremor tartari der harmaceuten ist.

Bei den Chemikern des vorigen Jahrhunderts war es lange in unerklärbares Problem, zu erkennen, was der Cremor tartari aufer dem Kali enthalte, welches nach seiner Verbrennung zurückbleibt. Dieses Problem wurde von Scheele gelöst, dies war die erste der Entdeckungen, womit dieser ungeöhnliche Chemiker auftrat. Er gab der neuen Säure den Namen Acidum tartari.

Die Tartrylsäure wird im Großen bereitet und kommt im Handel unter ihrem Trivialnamen vor. Ihre Bereitung geschieht auf folgende Weise: Man vermischt 1 Theil feingeschlammter Kreide sehr genau mit 4 Theilen Cremor tartari (zweifach tartrylsauren Kali's), und schüttet dieses Gemenge in kleinen Portionen nach einander in ein Gefäß, worin Wasser fortwährend im Sieden erhalten wird. Beim Eintragen einer jeden Portion entsteht ein Aufbrausen, welches davon herrührt, dass sich die Hälfte der Säure im Cremor tartari mit der Kalkerde an der Kreide vereinigt und aus dieser die Kohlensäure ausreibt. Sobald dieses Aufbrausen nachgelassen hat, wird eine neue Portion von dem Gemenge eingetragen und damit fortgeföhren, bis nach dem Einschütten der letzten Portion alle Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hat. Die Tartrylsäure hat sich dann zwischen die Kalkerde und das Kali getheilt. Der tartrylsaure Kalk liegt unaufgelöst auf dem Boden, und das tartrylsaure Kali ist in der Flüssigkeit aufgelöst. Die Lösung wird, nachdem sie sich geklärt hat, abgegossen und das Kalksalz auf ein Seihetuch von Leinwand gebracht und darauf ausgewaschen. Aus der abgegossenen und durchgegangenen Flüssigkeit kann man noch eine eben so große Menge von tartrylsaurer Kalkerde bereiten, wenn man sie mit einer Auflösung von einem Kalksalze, z. B. Chlorcalcium, vermischt, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dieser Niederschlag ist tartrylsaure Kalkerde, wogegen in der Flüssigkeit

Chlorkalium aufgelöst bleibt. Man gießt diese Flüssigkeit ab und auf den Niederschlag wieder eine eben so große Menge reinen Wassers, womit er gut durchgerührt wird. Nach dem Klären wird das Wasser wieder abgegossen, das Kalksalz auf ein Seihetuch von Leinwand gebracht und darauf ausgesehen. Aus beiden Portionen wird dann die Tartrylsäure durch Schwefelsäure abgeschieden.

Die auf diese Weise aus 4 Theilen Cremor tartari erhaltene tartrylsaure Kalkerde bedarf zur Sättigung der darin enthaltenen Kalkerde 2,1 Theil concentrirter Schwefelsäure. Aber man nimmt von dieser immer ein wenig mehr, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass die Tartrylsäure besser aus einer Mutterlauge krystallisirt, welche freie Schwefelsäure enthält, und dass wenn man zu wenig davon genommen hat, man eine Lösung von tartrylsaurem Kalk in Tartrylsäure bekommt, die nach der Verdunstung einen Syrup bildet, aus dem nichts auskrystallisirt.

Die Schwefelsäure wird mit der 3- bis 4fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt und dann mit der gewaschenen, aber noch feuchten tartrylsauren Kalkerde digerirt, bis diese gänzlich in schwefelsaure Kalkerde umgewandelt worden ist. Diese ist ebenfalls ein sehr schwerlösliches Salz, von dem man die Flüssigkeit durch Leinwand abfiltrirt. Die zurückgebliebene schwefelsaure Kalkerde wird zwischen reinen Bleiplatten ausgepresst, worauf sie noch ein wenig von der Lösung der Tartrylsäure enthält, die durch Wasser ausgelaugt wird. Dieses Waschwasser wird in Fabriken bis zu einem gewissen Grade verdunstet und dann zur Verdünnung der Schwefelsäure für die Bereitung einer neuen Portion Tartrylsäure angewendet.

Die durchgegangene klare Flüssigkeit wird, gleichwie die durch Auspressen erhaltene, im Großen in Bleikesseln, im Kleinen in Porzellanschalen bis zu einer gewissen Concentration eingekocht, wobei noch schwefelsaure Kalkerde daraus anschießt, die man abfiltrirt. Das Liquidum wird dann an einem warmen Orte allmählig verdunsten gelassen, wobei sich die Tartrylsäure in Krystallen absetzt. Der erste Anschuss der Säure ist gewöhnlich gelb oder selbst braun. Dies rührt von einer katalytischen Einwirkung der im Ueberschuss zugesetzten Schwefelsäure her, welche allmählig eine kleine Portion Tartrylsäure in Formylsäure zersetzt, welche abdunstet, und in einen har-

musartigen Körper, der aufgelöst bleibt und die Flüssigkeit färbt. Die saure Mutterlauge giebt, wenn man sie abgießt und in gelinder Wärme eindunstet, noch mehr Krystalle, die aber immer gefärbter ausfallen. Von der gefärbten krystallisirten Masse lässt man die saure Mutterlauge gut abtropfen, löst sie dann wieder in Wasser auf, digerirt die Lösung mit Blutlaugenkohle, bis sie farblos geworden ist, und verdunstet sie aufs Neue zur Krystallisation.

Die im Handel vorkommende Tartrylsäure ist, wiewohl farblos, doch selten ganz frei von einem Rückhalt an Schwefelsäure, welche man darin entdeckt, wenn man ein wenig von der Säure in Wasser auflöst und die Lösung mit einem Tropfen einer Lösung von Chlorbarium vermischt, indem sich dann schwefelsaurer Baryt niederschlägt. Setzt man zu viel Chlorbarium hinzu, so schlägt sich auch tartrylsaurer Baryt nieder, der sich aber, wenn man dann Salzsäure hinzufügt, wieder auflöst, während der schwefelsaure Baryt unlöslich ist. Man befreit die Tartrylsäure von der Schwefelsäure dadurch, dass man sie in Wasser auflöst, die Lösung gelinde erhitzt und mit kleinen Quantitäten kohlen-sauren Bleioxyds unter Umrühren vermischt. Die Schwefelsäure vereinigt sich dann vorzugsweise mit dem Bleioxyde, und fällt neben ein wenig tartrylsaurer Bleioxyd nieder. Wenn dann einige Tropfen der so behandelten klaren Lösung der Säure, in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Chlorbarium getropft, keine Trübung mehr bewirkt, so filtrirt man die Flüssigkeit. Sie enthält jetzt ein wenig tartrylsaurer Bleioxyd aufgelöst, weshalb man einen Strom Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, wodurch sich das Blei in Gestalt von Schwefelblei niederschlägt. Nach dem Klären wird dann die Lösung filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Wendet man eine gefärbte Säure zu diesem Reinigungsprocess an, so tritt der färbende Körper mit dem Schwefelblei in Verbindung und die Flüssigkeit wird farblos. Das Schwefelblei hat nämlich zu verschiedenen färbenden Pflanzenstoffen ein ähnliches Vereinigungstreben, wie die Kohle.

Die Tartrylsäure wird in farblosen Krystallen erhalten, welche geschobene vierseitige Prismen mit rhombischer Basis bilden; an einem Ende sind sie gerade abgestumpft und an dem andern Ende zweiseitig zugespitzt; oder sie bilden auch sechsheitige Prismen, häufig mit zwei so breiten Seiten, dass

der Krystall tafelförmig wird, mit gerader Abstumpfung an dem einen Ende und mit dreiseitiger Zuspitzung an dem andern Ende. Die Krystalle bestehen aus 1 At. Tartrylsäure, verbunden mit 1 At. Wasser, was sie erst in höherer Temperatur verlieren können. Diese Krystalle werden in Folge ihrer unsymmetrischen Beschaffenheit elektrisch-polarisch durch Erwärmung, gleichwie der Turmalin. Das zugespitzte Ende wird beim Erwärmen der — Pol und das gerade abgestumpfte Ende der + Pol, was sich beim Erkalten umgekehrt verhält. Diese Polarität ist völlig so stark, wie beim Turmalin, und kann auch an den kleinsten Krystallstückchen beobachtet werden. Diese Eigenschaft derselben wurde von E. Simon entdeckt. Die Tartrylsäure ist geruchlos und schmeckt scharf und etwas bitter sauer. Das specif. Gewicht der Krystalle ist = 1,75. Die Tartrylsäure löst sich in ihrer 1½fachen Gewichtsmenge kalten Wassers, und in ihrer halben Gewichtsmenge siedenden; die Lösung derselben in Wasser bringt an dem durchgehenden Lichte die Art von Brechung hervor, welche Circular-Polarisation genannt wird. Wenn eine Lösung der Tartrylsäure in Wasser lange aufbewahrt wird, so schimmelt sie allmähig und soll sich in Acetylsäure verwandeln. Die Tartrylsäure ist sowohl in wasserfreiem als auch in verdünntem Alkohol auflöslich, aber der wasserfreie erleidet dadurch eine Veränderung, welche ich bei dem Alkohol genauer anführen werde, und welche darin besteht, dass er in zweifach-tartrylsaurer Aethyl-oxyd verwandelt wird.

Der Wassergehalt der Tartrylsäure kann durch gelinde und vorsichtige Erhitzung ausgetrieben werden, so dass die Säure wasserfrei erhalten wird. Dieses Verhalten wurde von Braconnot 1830 entdeckt, aber erst 1836 vollständiger von Fremy erforscht. Beide glaubten jedoch, dass die Säure dabei in eine andere isomerische Modification übergegangen sei. Die Säure verliert dabei zuerst  $\frac{1}{4}$  von ihrem Wasser, und bleibt dann als eine bestimmte Verbindung zurück. Darauf geht sie in eine andere Verbindung mit der halben Wassermenge über, und zuletzt wird sie ganz wasserfrei.

Wenn man die Tartrylsäure zu einigen Grammen (bei einer größern Menge ist es schwierig, die Hitze gleichmäßig einwirken zu lassen) auf einer Porzellanschale im Oelbade bis zu + 200° erhitzt, welche Temperatur nicht überschritten wer-

den darf, und in dieser Hitze eine kleine Weile geschmolzen erhält, was jedoch nicht so lange fortgesetzt werden darf, dass die Säure gelb wird, so hat die Säure veränderte Eigenschaften bekommen. Sie erstarrt nicht beim Erkalten, sondern sie bildet nun einen zähen klebrigen Syrup, der aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Sie hat dabei  $\frac{1}{4}$  von dem Wasser verloren, was die Säure vorher enthielt, und wird also von einer chemischen Verbindung von 1 At. wasserfreier Tartrylsäure mit 3 At. wasserhaltiger Säure ausgemacht. Löst man sie in Wasser auf, so hat sie nach 24 Stunden, oder sogleich, wenn man die Lösung zum Sieden erhitzt, das verlorene Wasser wieder aufgenommen, und sich dadurch wieder in die gewöhnliche krystallisirende Tartrylsäure verwandelt. Sättigt man sie sogleich nach der Lösung in Wasser mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Kalk, so bildet sie mit diesen Erden in Wasser lösliche Salze. Die wasserhaltige Tartrylsäure giebt damit in Wasser unlösliche Salze, so dass, wenn durch die Hitze eine Portion Tartrylsäure darin unverändert geblieben ist, diese durch die Erden ausgefällt wird und dann abfiltrirt werden kann. Setzt man dann Alkohol zu der filtrirten Flüssigkeit, so schlägt sich das Erdsalz in Gestalt einer klebrigen Masse nieder, die nach dem Waschen mit Alkohol im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet werden kann, und sich dann unverändert erhält. Löst man das Barytsalz in Wasser auf und zersetzt man es in der Lösung sogleich mit der Quantität Schwefelsäure, welche zur Sättigung der Baryterde darin erforderlich ist, so erhält man nach dem Filtriren und raschen Verdunsten der Flüssigkeit im luftleeren Raume über einer weiten Fläche von Schwefelsäure, die Säure in demselben Zustande wieder. Hat man zu viel Wasser angewendet und geschieht die Verdunstung langsam, so bekommt man entweder einen mit Krystallen gemengten Syrup, oder nur krystallisirte Säure. Löst man eins von diesen Erdsalzen in Wasser auf und kocht man die Lösung, so wird sie sauer, dadurch, dass die wasserfreie Säure das Wasser wieder aufnimmt und das Salz abgiebt, so dass dann aus der Lösung gewöhnliche tartrylsaure Baryterde oder Kalkerde niederfällt. Als Fremy diese Erdsalze analysirte, fand er sie bestehend aus 3 At. Basis, verbunden mit 4 At. Tartrylsäure. Das will so viel sagen, dass, wenn die syrupartige Säure aus 3 At. wasserhaltiger und

1 At. wasserfreier Säure besteht, so hat sich auch bei der Sättigung dieser Säure nur die wasserhaltige Säure mit der Base verbunden, und das Atom der wasserfreien Säure ist mit den 3 At. von dem Salze in Verbindung geblieben. Fremy gab dieser Säure den Namen *Tartralsäure*. Schwerlich wird sie mit Alkalien verbunden erhalten werden können, weil der wasserfreie Theil der Säure durch deren kräftigere Einwirkung in den wirksamen Zustand übergeht und gewöhnliches tartrylsaurer Alkali bildet,

Wird die vorhergehende, bei  $+ 200^\circ$  gebildete Säure bis auf  $+ 180^\circ$  abgekühlt und in dieser Temperatur eine längere Weile erhalten, so geht noch mehr Wasser weg, bis zuletzt von dem primitiven Wassergehalt nur noch die Hälfte darn zurück ist. Die Säure besteht dann aus 1 Atom wasserhaltiger und 1 Atom wasserfreier Säure. Aber diese Säure verhält sich chemisch wie die vorhergehende, und man erhält durch Sättigung derselben mit kohlenaurer Baryterde oder Kalkerde Salze, die aus 1 At. tartrylsaurer Basis und 1 Atom wasserfreier unwirksamer Säure bestehen. Fremy nannte sie *Tartrélsäure*.

Diese Säure gleicht im Ansehen der vorhergehenden; sie ist syrupartig und in Folge der längern Einwirkung der Hitze ein wenig gelblich. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und ihre Salze mit Baryterde und Kalkerde werden auf ähnliche Weise erhalten, wie die der vorhergehenden, denen sie auch im Ansehen vollkommen ähnlich sind. Diese Säure und die Salze derselben gehen unter ähnlichen Umständen in gewöhnliche wasserhaltige Tartrylsäure oder in gewöhnliche tartrylsaure Salze und freie Tartrylsäure über.

Fremy fand, dass seine Tartrélsäure, wenn sie in der Temperatur von  $+ 180^\circ$  noch längere Zeit verweilte, nachdem sie gelb zu werden angefangen hatte, noch mehr Wasser verlor, und dass sie dann mit Baryt, Kalk und Bleioxyd Salze bildete, die mehr als 2 At. Tartrylsäure auf 1 At. Basis enthielten, aber ohne dass sie bei verschiedenen Operationen auf einem gewissen Vereinigungspunkt stehen blieben. Dieser Umstand scheint auszuweisen, dass noch eine Verbindung existirt, welche aus 1 At. wasserhaltiger Tartrylsäure und 2 At. wasserfreier Säure bestehen könnte, dass es aber schwierig ist diesen Punkt zu erreichen, ohne im Uebrigen die Zusammen-

setzung der Säure durch den gemeinschaftlichen Einfluss der Hitze und der Luft zu stören.

Man kann die Tartrylsäure, wenn man sie anhaltend einer Temperatur von  $+180^{\circ}$  aussetzt, wasserfrei erhalten, aber sie wird dabei auch sehr gefärbt. Durch eine raschere und stärkere Erhitzung kann sie nach Fremy wasserfrei und ungefärbt erhalten werden. 16 bis 20 Grammen zu Pulver geriebener Tartrylsäure werden auf einer Porzellanschale über einigen wenigen glühenden Kohlen erhitzt. Sie schmilzt dabei zuerst und durchläuft dann rasch die vorhin angeführten Grade von Wassergehalt, worauf sie sich nach 4 bis 5 Minuten zu einer weissen porösen Masse aufbläht, die wasserfreie Tartrylsäure ist. Sie wird dann aus der Schale genommen und eine kleine Weile im Oelbade bei  $+150^{\circ}$  erhalten. Wird dies nicht beobachtet, so quillt sie in Wasser zu einer Gallert auf, welche sehr schwierig durch Waschen von einem möglichen Rückhalt der vorhergehenden Säure, die ihr Wasser nicht verloren hat, zu befreien ist. Aber nach dieser gelindern Erhitzung findet dies nicht mehr statt, und sie kann mit eiskaltem Wasser gewaschen werden, so lange dasselbe noch sauer reagirt, worauf man sie rasch im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. In diesem Zustande ist sie eine weisse amorphe Masse, die auf der Zunge nach einigen Augenblicken einen schwach säuerlichen Geschmack erregt. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und in Aether. Aber das Wasser verwandelt sie langsam in wasserhaltige Säure, was beim Sieden damit schon in wenigen Augenblicken geschieht. Von kautischem Kali wird sie sogleich zu gewöhnlichem tartrylsauren Kali aufgelöst.

Bei Betrachtung dieser Verhältnisse zeigt es sich, dass die Tartrylsäure im wasserfreien Zustande ein Körper ist, der kein Vereinigungsstreben besitzt und welcher zur Umsetzung der Atome in die Ordnung, welche zu seiner Vereinigung mit Basen, gegen welche er sich in jenem Zustande indifferent verhält, nöthig ist, eine gewisse Zeit erfordert; dass sie aber in diesem Zustande in verschiedenen Verhältnissen als Paarling mit der wasserhaltigen Säure verbunden werden kann und dann in die Salze mit eintritt, welche diese hervorbringt, so dass auf diese Weise zwei oder vielleicht drei gepaarte Tartrylsäuren entstehen, in welchen der Paarling nichts anderes

ist, als wasserfreie Tartrylsäure, und für welche die von Fremy gebrauchten Trivialnamen vorläufig ganz bequem angewandt werden können. Wir haben hier wieder dasselbe Verhalten, wie bei der Phosphorsäure, dieselbe leichte Verwandlung in wasserhaltige Säure, derselbe syrupartige klebrige Zustand der Salze, in dem die Salze der mit wasserfreier Phosphorsäure gepaarten Säure erhalten werden, und, wie wir aus der Analyse dieser Salze in der Halurgie sehen werden, auch dieselben Verbindungen der wasserfreien Phosphorsäure mit dem phosphorsaurigen Salze nach ungleichen Proportionen der wasserfreien Säure. Es ist also offenbar, dass diese Phänomene von derselben Art sind.

Die Tartrylsäure ist nicht flüchtig. Erhitzt man sie in einer höhern Temperatur, als die wobei sie ihr Wasser verliert, so wird sie zersetzt und sie veranlasst dabei die Bildung von zwei flüchtigen Säuren, welche ich in der vegetabilischen Chemie abhandeln werde.

Durch Auflösen der krystallisirten Tartrylsäure in concentrirter Schwefelsäure erhält man ein farbloses Liquidum, welches nach gelinder Erwärmung die Schwefelsäure mit 2 At Wasser verbunden enthält, und, je nach dem Ueberschuss an Schwefelsäure, entweder Tartralsäure oder Tartrélsäure, deren Barytsalz erhalten wird, wenn man die Säure mit ein wenig Wasser verdünnt und dann mit kohlensaurem Baryt sättigt, wobei schwefelsaurer Baryt niederfällt und tartralsaurer oder tartrélsaurer Baryt oder beide gemengt in der Auflösung bleiben, aus der sie dann durch Fällen mit Alkohol gewonnen werden können. Die Schwefelsäure vermag jedoch nicht, wasserfreie Tartrylsäure hervorzubringen.

Die Tartrylsäure besteht im wasserfreien Zustande aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	36,403 . . .	4
Wasserstoff . . .	3,024 . . .	4
Sauerstoff . . .	60,573 . . .	5.

Atomgewicht  $825,44 = C^4H^4 + 5O$ , oder  $\ddot{r}$ . Ihre Sättigungscapacität beträgt  $\frac{1}{5}$  von ihrem Sauerstoffgehalte, oder 12,116. Die wasserhaltige Säure,  $\ddot{H}\ddot{r}$ , besteht aus 88,007 Säure und 11,993 Wasser und ihr Atomgewicht ist  $= 937,92$ . Die Tartralsäure,  $3\ddot{H}\ddot{r} + \ddot{r}$ , besteht aus 77,266 wasserhaltiger und



23,904 wasserfreier Säure, und ihr Atomgewicht ist = 3639,2. Die Tartrélsäure,  $\text{H}\ddot{\text{T}}\text{r} + \ddot{\text{T}}\text{r}$ , besteht aus 53,188 wasserhaltiger und 46,812 wasserfreier Säure, und ihr Atomgewicht ist = 1769,36. 1 At. von der erstern sättigt 3 At. Basis, aber 1 At. von der letztern nur 1 At. Basis, aus Gründen, die im Vorhergehenden angeführt worden sind.

Die Tartrylsäure ist eine starke Säure. In Folge ihrer Eigenschaft, mit den Alkalien saure und schwer lösliche Salze zu bilden, scheidet sie aus den Kalisalzen stärkerer Säuren einen großen Theil des Alkali's, besonders des Kali's, wenn man sie mit den Auflösungen derselben in Wasser vermischt. Aus diesem Grunde wird sie häufig als Reagens auf Kali angewendet. Diese sauren Salze lassen sich mit Metalloxyden sättigen und bilden fast mit ihnen allen Doppelsalze. Sättigt man saures tartrylsaures Kali mit Antimonoxyd, so bekommt man ein Doppelsalz, welches in einer gewissen höhern Temperatur ein eigenthümliches Zersetzungs-Phänomen zeigt, das zu vielen verschiedenen Ansichten von der Natur der Tartrylsäure Veranlassung gegeben hat. Das Verhalten besteht darin, dass aus diesem wasserfreien Doppelsalz von 1 At. tartrylsaurem Kali und 1 At. tartrylsaurem Antimonoxyd beim Erhitzen bis zu 190°, 2 At. Wasser weggehen, so dass das Salz, welches vorher aus  $\text{K}\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{O}}^{\cdot} + \overset{\cdot}{\text{Sb}}\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{O}}^{\cdot}$  bestand (worin  $\overset{\cdot}{\text{Sb}}$  das Antimonoxyd bedeutet), nach dem Entweichen dieses Wassers aus  $\text{K}\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{O}}^{\cdot} + \overset{\cdot}{\text{Sb}}\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{O}}^{\cdot}$  besteht, d. h. dass es nun das Doppelsalz einer andern Säure ist, welche 2 At. Wasserstoff weniger im Radical und 1 At. Sauerstoff weniger als die Tartrylsäure enthält. Das Salz schmilzt aber dabei nicht, die Atome behalten ihre relative Lage, und die Tartrylsäure wird, wenn Wasser hinzukommt, regenerirt. Es ist dies eine Erscheinung, die überhaupt bei Salzen mit organischen Säuren nicht so selten stattfindet. Das Ungewöhnliche für die Tartrylsäure liegt darin, dass nicht andere Doppelsalze dieser Säure mit 2 Alkalien oder mit einem Alkali und einem andern Metalloxyde dasselbe Verhalten zeigen. Aus diesen scheidet sich nicht eher Wasser ab, als bis die Tartrylsäure anfängt, auf andere Weise zersetzt zu werden. Aber aus dem tartrylsauren Antimonoxyd,  $\overset{\cdot}{\text{Sb}}\ddot{\text{T}}\text{r}$ , scheidet sich 1 At. Wasser ab, und wenn es mit einer andern tartrylsauren Basis verbunden ist, so werden 2 At. abgeschieden, weil durch den, seiner Natur nach unbekanntem Einfluss

des Antimonoxyds dann auch die Tartrylsäure des andern Salzes dieselbe Veränderung erleidet. Auf diesen Gegenstand komme ich bei der Beschreibung des tartrylsauren Antimonoxyds wieder zurück, und ich will hier nur hinzufügen, dass mehrere Chemiker geglaubt haben, dass das Wasser, welches in diesem Falle abgeschieden wird, nicht zu betrachten sei als Wasser, gebildet durch den Einfluss der Temperatur aus den Bestandtheilen der Säure, sondern dass es schon als Wasser mit der Tartrylsäure und deren Salzen verbunden sei, auch in der weit größern Anzahl von Fällen, wo es sich nicht durch Hitze austreiben lässt. Aber keine von den Vermuthungen, welche über die rationelle Zusammensetzung der Tartrylsäure nach einer solchen Ansicht aufgestellt worden sind, verdient hier in Betracht gezogen zu werden.

Die Tartrylsäure wird viel in der Industrie, auch in der Arzneikunde und häufig auch als Reagens angewendet.

*Tartryl* ist nur in Verbindung mit Sauerstoff bekannt, und konnte bis jetzt weder auf Chlor, noch auf Schwefel, übertragen werden. Es besteht, wie wir gesehen haben, aus 4 Atomen Kohlenstoff und 4 Atomen Wasserstoff. Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Formyl, aber ein doppelt so großes Atomgewicht. Liebig hält es für wahrscheinlich, dass die Tartrylsäure =  $2\text{Fo} + 5\text{O}$  sein könne. Diese Ansicht gewinnt dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, dass alle die Säuren, welche 5 Atome Sauerstoff enthalten, verbunden mit einem einfachen Radical, stets 2 Atome von diesem enthalten. Dagegen wird sie nicht durch andere Umstände unterstützt. Die Tartrylsäure müsste nämlich durch höhere Oxydation in 2 Atome Formylsäure verwandelt werden können; aber dieses geschieht nicht, sie bringt nur 1 Atom Formylsäure hervor, während die andere Hälfte des Radicals zu Wasser und zu Kohlensäure oxydirt wird. Digerirt man frisch gefälltes tartrylsaures Bleioxyd mit Bleisuperoxyd, welches aus 1 Atom Blei und 2 Atomen Sauerstoff besteht, so sollten aus 1 Atom von jedem gerade 2 Atome formylsaures Bleioxyd entstehen; aber man bekommt statt dessen aus 1 Atom tartrylsaurem Bleioxyd 1 Atom formylsaures und 2 Atome kohlen-saures Bleioxyd, verbunden mit 1 Atom Bleioxydhydrat. Und in anderen Fällen der Oxydation der Tartrylsäure entstehen aufser Formylsäure stets Kohlensäure und Wasser. Daraus

scheint hervorzugehen, dass das Tartryl wohl etwas anderes ist als 2 Atome Formyl.

Außerdem haben wir mehrere vegetabilische Säuren, deren Radical aus  $C^4 H^4$  zusammengesetzt ist, nämlich die mit der Tartrylsäure vollkommen isomerische Paratartrylsäure (Traubensäure), die Citronensäure und die Aepfelsäure, welche unter sich isomerisch sind und welche ich in der vegetabilischen Chemie abhandeln werde, so wie auch die Succinylsäure, welche ich nun beschreiben will.

#### 4. Succinylsäure.

Diese Säure ist im Bernstein enthalten, der im Lateinischen *Succinum* genannt wird, wovon der Name *Succinyl* abgeleitet ist. Allgemein führt sie den Trivialnamen *Bernsteinsäure*. Früher war sie unter dem Namen *Sal succini* bekannt.

Der Bernstein ist ein fossiles Harz, welches an den südwestlichen Küsten der Ostsee vom Meere ausgeworfen wird, welches aber auch in einigen anderen Gegenden in der Erde selbst gefunden wird. Nach den Angaben von Lecanu, Serbat und Unverdorben ist diese Säure auch, wiewohl in sehr geringer Menge, in dem Harze einiger Coniferen enthalten. Aus dem Bernstein erhält man sie durch die trockne Destillation, indessen kann man sie daraus auch erhalten, wenn man denselben in feingepulvertem Zustand mit Aether behandelt, oder mit einer verdünnten Auflösung von kohlen-saurem Kali digerirt, wie ich später bei der nähern Beschreibung des Bernsteins zeigen werde.

Die Destillation des Bernsteins kann in einer Glasretorte mit tabulirter Vorlage vorgenommen werden, geschieht aber gewöhnlich fabrikmäßig mit vielen Pfunden auf einmal in eisernen Retorten. Der Bernstein giebt dabei zuerst ein gelbliches säuerliches Wasser, welches Acetylsäure enthält; darauf kommt ein dünnes gelbliches Oel, nebst Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäuregas, zu deren Ableitung die Vorlage tubulirt sein muss. Während dessen schießen zugleich im Retortenhalse und im obern Theile der Vorlage gelbliche Krystalle an. Das Oel wird nach und nach brauner, und dann erzeugen sich keine Krystalle mehr. Zuletzt wird das Oel schwarz und dick wie Pech. Die im Retortenhalse befindlichen Krystalle sind Succinylsäure, die mit brenzlichem Oele verunrei-

nigt ist. — Man erhält die Succinylsäure besonders häufig aus Fabriken, wo Bernstein zur Firnissbereitung geröstet wird; denn der geröstete Bernstein ist gerade in dem Zeitpunkte, wo die Entwicklung der Säure aufhört, zur Auflösung im Alkohol oder in fetten Oelen am tauglichsten. Man rechnet gewöhnlich auf jedes Pfund Bernstein ein Loth Succinylsäure. Nach Barth's Angabe erhält man doppelt so viel Säure, wenn man den Bernstein pulvert, und vor der Destillation mit  $\frac{1}{24}$  bis  $\frac{1}{16}$  Schwefelsäure und  $\frac{1}{24}$  Wasser vermischt und auf einem flachen Gefäße röstet, bis dass die Masse kaffeebraun wird.

Die gewonnene Säure ist gelb oder gelblich braun, und stark durch Oel verunreinigt, wovon sie sich schwer trennen lässt. Man löst sie in dem, bei der Destillation des Bernsteins erhaltenen Wasser auf, und seiht sie durch nasses Papier, wodurch das mechanisch beigemengte Oel zurückgehalten wird. Die durchgeseihete braune Flüssigkeit reinigt man auf folgende Weise: a) Man digerirt sie mit thierischer Kohle, am besten mit solcher, die man bei der Berlinerblau-Bereitung erhält, filtrirt sie nachher, und lässt dann die durchgegangene ungefärbte Flüssigkeit zum Krystallisiren abdampfen. Dieses Verfahren reinigt jedoch die Säure nicht von dem beigemengten Oele, sondern benimmt diesem blofs die Farbe. Daher wird die anfangs ungefärbte Flüssigkeit beim Abdampfen nach und nach wieder gelb und braun, weil sich das Oel dabei oxydirt und dunkler färbt. — b) Die aufgelöste und wieder eingekochte Säure wird in einem Glaskolben sublimirt, jedoch bei möglichst geringer Hitze, indem man nur eine Kohle nach der andern unterlegt. Die erhaltene Säure ist schneeweifs und glänzend. — c) Die unreine Säure wird mit kohlensaurem Kali, welches jedoch nicht überschüssig zugesetzt werden darf, gesättigt, das succinylsaure Kali darauf mit etwas wenigem von dem oben erwähnten Kohlenpulver gekocht, filtrirt und mit Bleizucker versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte succinylsaure Bleioxyd wird hierauf mit kaltem Wasser völlig ausgesüfst, mit Wasser angerührt und Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, bis die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist. Die Succinylsäure löst sich dann in der Flüssigkeit und das Schwefelblei bleibt ungelöst, chemisch vereinigt mit dem färbenden Körper, durch welchen die Säure

vorher gefärbt war. Das Gemenge wird filtrirt und das Schwefelblei mit reinem Wasser ausgewaschen, worin man vorher ein wenig Schwefelwasserstoff aufgelöst hat, denn ohne Vorsicht kann das Schwefelblei selten oder niemals so ausgewaschen werden, dass nicht das Waschwasser bleihaltig wird, dadurch dass sich ein wenig Blei auf Kosten der Luft oxydirt und in der noch etwas sauren Flüssigkeit auflöst. Die klare Flüssigkeit schießt beim Verdunsten bis auf den letzten Tropfen an. Man hat auch vorgeschlagen, die Succinylsäure durch Kochen mit Salpetersäure zu reinigen, durch welche das Oel, die Säure aber nicht, zerstört wird; allein es entsteht dadurch eine neue Verunreinigung durch die Zersetzungsproducte des Oels.

Bromeis hat entdeckt, dass man diese Säure künstlich hervorbringen kann. Man behandelt Talgsäure oder Margarinsäure oder ein Gemenge von beiden (das feste Fett, woraus unsere Stearinlichter gemacht werden) in der Siedhitze mit Salpetersäure, so lange dieselbe noch darauf einwirkt. Die Salpetersäure wird zersetzt und die fetten Säuren werden in Korksäure und in Succinylsäure verwandelt. Man dunstet dann die überschüssige Salpetersäure im Wasserbade ab, bis die Masse trocken geworden ist, worauf man sie mit Wasser behandelt, wodurch die Succinylsäure ausgezogen wird, mit Zurücklassung der wenig löslichen Korksäure. Die Lösung wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, und die zurückgebliebene Masse in einer sehr gelinden Hitze sublimirt, wobei die Korksäure, mit welcher die Succinylsäure verunreinigt war, zurückbleibt oder mit Zurücklassung von ein wenig Kohle zerstört wird.

Die Succinylsäure krystallisirt in ungefärbten, durchscheinenden Krystallen, welche rechtwinklige Prismen sind, mit 4 auf die Seitenkanten aufgesetzten Flächen zugespitzt, und von 1,55 spec. Gewicht. Diese Krystalle sind wasserhaltige Succinylsäure. Sie besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack, der immer etwas von dem, der Säure anhängenden Oele an sich behält, auch in den succinylsauren Salzen fast abgeschwächt bemerkbar ist. Sie ist flüchtig, und lässt sich ohne Rückstand sublimiren, wenn sie vom Oele frei ist. 25 Theile kaltes und 3 Theile kochendheißes Wasser lösen 1 Theil Succinylsäure auf. Sie wird von kaltem Alkohol schwer, aber von  $1\frac{1}{2}$  Theilen kochendem aufgelöst. In Aether ist sie wenig

löslich. Sie wird weder durch Schwefelsäure noch durch Salpetersäure zerstört.

Wird die wasserhaltige Succinylsäure bis zu  $180^{\circ}$  erhitzt, so schmilzt sie, und erhöht man dann rasch die Temperatur auf  $+ 235^{\circ}$ , so geräth sie in's Sieden und sublimirt sich. Ihre Dämpfe haben einen scharfen Geruch, der gewöhnlich heftig zum Husten reizt. Erhält man dagegen die Säure in einer Temperatur von  $+ 130^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$ , so geht die Hälfte von ihrem Wasser fort, und sie sublimirt sich allmählig in schneeweißen Nadeln, die eine chemische Verbindung von 1 Atom wasserfreier und 1 Atom wasserhaltiger Succinylsäure sind. Wird die auf diese Weise sublimirte Säure von Neuem lange Zeit in einer Temperatur von  $130^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  erhalten, so verliert sie noch mehr Wasser und sublimirt sich zuletzt, wenn dieses mehrere Male wiederholt wird, wasserfrei, aber jedes Mal wird dabei ein wenig zersetzt mit Zurücklassung von Kohle.

Schneller kann man die wasserfreie Säure erhalten, ohne dass etwas davon zersetzt wird, wenn man sie mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit Pulver von verglaster Phosphorsäure vermischt und das Gemenge in einem Sublimations-Gefäße erhitzt. Die Phosphorsäure hält dann den Wassergehalt zurück, und die wasserfreie Succinylsäure sublimirt sich in Gestalt einer weissen krystallisirten Masse. Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $+ 145^{\circ}$  und siedet bei  $+ 250^{\circ}$ . Sie löst sich leicht in Wasser, und nimmt dabei ihren Wassergehalt wieder auf.

Die Succinylsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	48,043 . . . .	4
Wasserstoff . . . .	3,991 . . . .	4
Sauerstoff . . . .	47,966 . . . .	3.

Atomgewicht  $625,44 = C^4 H^4 + 3 O$ , oder  $\bar{S}c$ . Ihre Sättigungscapacität beträgt  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauerstoffgehalte, oder 15,989. Die wasserhaltige Säure  $\bar{H}Sc$  besteht aus 84,757 Säure und 15,243 Wasser. Ihr Atomgewicht = 737,92. Die sublimirte nadelförmige Säure,  $\bar{H}Sc^2$ , besteht aus 91,75 Säure und 8,25 Wasser, und ihr Atomgewicht ist = 1363,36.

Das Gas der zuletzt angeführten Succinylsäure, nämlich der  $\bar{H}Sc^2$ , hat nach F. D'Arcet's Wägung = 3,44708 speci-

**echtes Gewicht.** Wenn sich 4 Volumen Kohlenstoffgas und 4 Vol. Wasserstoffgas bei der Vereinigung zu Succinyl von 8 zu 2 Vol. condensiren, so hat das Succinylgas ein specifisches Gewicht von 1,7985, und wenn sich 2 Volumen Succinylgas mit 3 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Succinylsäuregas vereinigen, so hat die Succinylsäure in Gasform = 3,45636 specifisches Gewicht, was auch durch das specifische Gewicht des succinylsauren Aethyloxyds, wie ich bei den Aetherarten näher anführen werde, bestätigt wird. Wenn sich dann ferner 2 Volumen Succinylsäuregas und 1 Vol. Wassergas von 3 zu 2 Vol. condensiren, so hat  $\text{HSc}^2$  in Gasform ein specifisches Gewicht von 3,76618, was um 0,289 das gefundene specifische Gewicht übersteigt. Dies kann leicht erklärlich sein, da es wohl kaum möglich ist, dieses Gas ohne Einmischung entweder von wasserfreier Säure oder von dem Gas der völlig wasserhaltigen Säure, welche beide specifisch leichter sind, darzustellen.

Die Succinylsäure wird als inneres Heilmittel und in der Chemie zur Scheidung des Eisens vom Mangan bei der Analyse eisenhaltiger Körper gebraucht.

Da diese Säure sehr theuer ist, so kommt sie im Handel oft verfälscht vor. Man macht sie nach aus Weinsäure oder saurem schwefelsauren Kali, die mit Bernsteinöl befeuchtet werden. Man kann ihre Reinheit prüfen, wenn man sie in einem Löffel erhitzt, wo die reine Succinylsäure verfliegt, die verfälschte aber im erstern Falle viel Kohle, im letztern saures schwefelsaures Kali zurücklässt. Bisweilen besteht die verfälschte Säure auch aus Salmiak, welcher mit Bernsteinöl und etwas Salzsäure zusammengemengt ist. Diese verflüchtigt sich ebenfalls, giebt aber einen Geruch nach Ammoniak, wenn sie mit Kalk gemengt wird.

Das *Succinyl* ist ein eben so unbekannter Körper, wie das Tartryl, mit dem es isomerisch ist. Es konnte bis jetzt nicht vom Sauerstoff auf Schwefel oder auf Salzbilder übertragen werden. Das Succinyl kann auch nicht als Tartryl betrachtet werden, und die Succinylsäure ist kein niedrigerer Oxydationsgrad des Tartryls, weil die Tartrylsäure durch Salpetersäure und durch Chlor zerstört wird, welche beide die Succinylsäure nicht zerstören.

Die Succinylsäure erzeugt mit Schwefelsäure und mit Am-

moniak Verbindungen, die ich hier in der Kürze beschreiben will, nämlich die Succinschwefelsäure und das Succinamid.

Die *Succinschwefelsäure* ist von Fehling entdeckt worden. Sie wird erhalten, wenn man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure sich in trockenem Pulver von reiner Succinylsäure condensiren lässt, in einem Gefäße, das auswendig mit Eis und Wasser umgeben ist. Die Säuren vereinigen sich dann zu einer durchsichtigen Masse, ohne dass sich schweflige Säure entwickelt, was nur stattfindet, wenn die Säure noch mit Bernsteinöl verunreinigt ist. Die durchsichtige Masse ist gleich nach ihrer Bildung noch nichts anderes, als nur eine Verbindung von wasserhaltiger Schwefelsäure mit wasserfreier Succinylsäure und wasserfreier Schwefelsäure, die, wenn man sie sogleich in wenigem Wasser auflöst, unveränderte Succinylsäure abscheidet. Lässt man sie aber 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur der Luft stehen, oder erhält sie 4 bis 5 Stunden lang in einer Temperatur zwischen  $+ 50^{\circ}$  und  $80^{\circ}$ , so erleiden die Bestandtheile eine Umsetzung und man bekommt eine Doppelsäure, die aus Schwefelsäure und einer im isolirten Zustande noch unbekanntem Säure, die bis jetzt nicht von der Schwefelsäure getrennt werden konnte, zusammengesetzt ist. Diese Doppelsäure hat den Namen *Succinschwefelsäure* erhalten. Man löst die Säure in Wasser auf und scheidet daraus zuerst die freie Schwefelsäure durch kohlen-saures Bleioxyd ab. Da die Doppelsäure mit denselben Basen schwer lösliche Salze bildet, womit auch die Schwefelsäure solche Salze erzeugt, so muss man zuerst suchen, die Schwefelsäure genau zu sättigen und auszufällen, so dass dabei so wenig als möglich von der Doppelsäure mit abgeschieden wird. Man setzt daher frisch gefälltes, gut ausgewaschenes und noch feuchtes kohlen-saures Bleioxyd in sehr kleinen Portionen nach einander hinzu und rührt es damit wohl durch. Nachdem das Brausen nachgelassen und die Flüssigkeit sich geklärt hat, nimmt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen davon an dem Ende eines Glasstabes heraus und führt ihn damit in eine mit ein wenig Salzsäure versetzte Lösung von Chlorbarium. Entsteht dann noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so setzt man wieder eine neue Portion kohlen-sauren Bleioxyds zu der Doppelsäure; nach deren Einwirkung das Liquidum wieder geprüft wird. Findet man zuletzt, dass



Die saure Chlorbarium-Lösung nicht mehr fällt, so filtrirt man das schwefelsaure Bleioxyd ab. Dann fällt man sie mit einer Lösung von acetylsaurem Bleioxyd aus, wodurch ein Salz der Doppelsäure mit Bleioxyd niedergeschlagen wird, welches mit ausgewaschen und nun in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas auf dieselbe Weise zersetzt wird, wie bei der Abscheidung der Succinylsäure aus ihrem Bleisalze angeführt wurde. Die dann im Wasser aufgelöst bleibende Doppelsäure wird von dem Schwefelblei abfiltrirt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wobei sie zuletzt syrupdick wird und dann in Gestalt einer weichen, warzenförmigen Krystallisation anschießt. Sie schmeckt scharf sauer, ist nicht flüchtig, zersetzt sich beim Erhitzen mit Zurücklassung von Kohle, und giebt dabei einen Dampf, der nicht erstickend und nicht so sehr zum Husten reizt, wie der Dampf der Succinylsäure. Sie verfliehet schnell in der Luft, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. So wie diese Doppelsäure in ihrem bei + 200° getrockneten Kali- und Barytsalz enthalten ist, besteht sie nach Fehling's Analyse aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	28,073 . . .	8
Wasserstoff . . .	1,749 . . .	6
Sauerstoff . . .	23,356 . . .	5
Schwefelsäure . .	46,822 . . .	2.

Atomgewicht  $2140,73 = C^8H^6O^5 + 2\bar{S}$ . Sie enthält also 2 At. Schwefelsäure, verbunden mit 1 At. von einer Säure mit zusammengesetztem Radical, die aber nicht Succinylsäure ist. 1 At. dieser Doppelsäure sättigt 3 At. Basis und bildet damit ein Doppelsalz, welches aus 2 At. schwefelsaurem Salz und 1 At. von dem Salze der neugebildeten Säure zusammengesetzt ist. Setzt man zu 1 Atomgewicht der Säure 2 Atomgewichte Alkali, so bekommt man ein saures Salz, in welchem die beiden Atome Schwefelsäure gesättigt sind; aber die Säure mit dem zusammengesetzten Radical scheidet sich dadurch nicht von dem schwefelsauren Salze ab, sondern bleibt in der Verbindung zurück, und spielt also die doppelte Rolle eines Paarlings gegen die Schwefelsäure und die einer Säure, welche mit Basen gesättigt werden kann, ein Verhalten, welches nicht zu den gewöhnlichen gehört.

Diese Doppelsäure wird aus 2 At. wasserhaltiger Succinylsäure,  $= 2 \text{H}\ddot{\text{S}}\text{C}$ , und 3 At. wasserfreier Schwefelsäure,  $= 3\ddot{\text{S}}$ , gebildet. Daraus entstehen 1 Atom freie  $\text{H}\ddot{\text{S}}$ , und 1 Atom  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^5 + 2\text{H}\ddot{\text{S}}$ . Hierin sind also nun 3 Atome Wasser enthalten, von denen die angewandte Succinylsäure nur 2 enthielt. Das dritte Atom ist in Folge des Strebens der wasserfreien Schwefelsäure nach Wasser auf Kosten der Bestandtheile der Succinylsäure gebildet worden. Zieht man dem von 2 At. wasserfreier Succinylsäure,  $= 8 \text{C} + 8 \text{H} + 6 \text{O}$ , 1 At. Wasser,  $= 2 \text{H} + \text{O}$  ab, so bleibt  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^5$ , was dann die Säure mit zusammengesetztem Radical ausmacht, die, wie die Analyse gezeigt hat, mit 2 At. Schwefelsäure in der Doppelsäure verbunden enthalten ist.

Fehling hat die Zusammensetzung dieser Säure ganz anders dargestellt. Er nimmt an, dass die Salze dieser Säure mit 3 At. Basis 1 Atom Wasser enthalten, welches nicht ohne Zersetzung des Salzes durch Erhitzen abgeschieden werden kann, und er betrachtet dieses Wasser als 1 At. Basis, so dass das Atom dieser Säure nach ihm 4 At. Basis sättigt. Den Grund zu dieser Annahme nimmt er von einem basischen Bleisalze her, in welchem er 1 At. Säure mit 4 At. Bleioxyd verbunden fand, und welches, in einer Temperatur getrocknet, welche hinreichte, um das Wasser daraus auszutreiben, bei der Analyse so zusammengesetzt gefunden wurde, dass es auf 1 At. Säure 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff weniger enthielt, als nach dem oben angeführten Resultate der Analyse des Kali- oder Barytsalzes. Er nimmt außerdem an, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Succinylsäure ein Doppelatom Wasserstoff aus einem jeden der beiden Succinylsäure-Atome ausgetreten sei, von denen das eine Doppelatom die beiden Atome der wasserfreien Schwefelsäure zu 1 Atom Unterschwefelsäure reducire, und das andere mit 1 At. Sauerstoff aus der Succinylsäure Wasser bilde, welches sich mit der unzersetzten Schwefelsäure vereinige, woraus die Formel  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^5 + \ddot{\text{S}}$  hervorgehe. Und diese Säure hat damit, nach seiner Meinung, die Eigenschaft, 4 At. Basis zu sättigen. Es ist jedoch klar, dass diese Ansicht nicht richtig sein kann, weil sie keine Ursache für die große Sättigungscapacität dieser Säure angiebt. Wenn die Versuche, worauf er die Vermuthung gründet, dass das Kalisalz dieser Säure nach dem Trocknen

bei  $+ 200^{\circ}$  noch 1 At. nicht abcheidbares Wasser enthält, wirklich zu diesem Schluss berechtigen, was wohl möglich ist, aber doch noch der Bestätigung bedarf, so besteht die wasserhaltige Doppelsäure aus  $\text{HC}^{\text{S}}\text{H}^{\text{O}} + 2\text{H}\ddot{\text{S}}$ , und die wasserfreie aus  $\text{C}^{\text{S}}\text{H}^{\text{O}} + 2\ddot{\text{S}}$ , welche Formel vollkommen die Sättigungscapacität erklärt.

**Succinamid.** Dieser Körper ist von F. d'Arcet entdeckt worden. In seiner Zusammensetzung ist er dem Oxamid analog. Ich erinnere hier daran, dass das Oxamid aus neutralem oxalsaurem Ammoniak dadurch entsteht, dass 2 At. Wasserstoff aus dem Ammoniak mit 1 At. Sauerstoff aus der Säure als Wasser weggehen, während der Körper Amid mit einem niedrigeren Oxydationsgrade des Radicals der Säure verbunden zurückbleibt. Man hat einigen Grund zu vermuthen, dass dies nur mit Säuren stattfindet, deren nächster niedrigerer Oxydationsgrad nicht die Eigenschaften einer Säure besitzt, und dass dies die Ursache ist, warum die Bildung einer analogen Verbindung nicht mit den Ammoniaksalzen aller Säuren stattfindet. Gleichwie das Oxamid aus kaustischem Ammoniak mit oxalsaurem Aethyloxyd erhalten wird, so entsteht das Succinamid aus succinylsaurem Aethyloxyd, wenn man es mit seinem doppelten Volum flüssigen kaustischen Ammoniaks übergießt und das Gemenge in einer verschlossenen Flasche stehen lässt. Das flüssige succinylsaure Aethyloxyd vermindert sich unaufhörlich und wird durch weisse körnige Krystalle ersetzt, welche das Succinamid sind. Diese Krystalle sind in kaltem Wasser unauflöslich, aber etwas löslich in siedendem, und diese Lösung ist völlig neutral und fällt kein Metallsalz. Werden sie mit einer Auflösung von Alkali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, während sich neugebildete Succinylsäure auflöst und mit dem Alkali vereinigt. Dabei wird 1 At. Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff von dem Succinyloxyd aufgenommen wird, und dessen Wasserstoff mit dem Amid wieder Ammoniak bildet. Es besteht aus:

	Proc.	At.			
Kohlenstoff	41,306	4	Succinyloxyd	$= 4\text{C} + 4\text{H}$	$+ 2\text{O}$
Wasserstoff	6,862	8	Amid . . .	$= 4\text{H} + 2\text{N}$	
Stickstoff	24,338	2		<hr/>	$= 4\text{C} + 8\text{H} + 2\text{N} + 2\text{O}.$
Sauerstoff	27,494	2			

Atomgewicht  $427,44 = \text{NH}^{\text{S}} + \ddot{\text{S}}$ .

Wird succinylsaures Ammoniumoxyd oder auch nur die wasserfreie Succinylsäure in einem Strom von trockenem Ammoniakgas gelinde erhitzt, so erleidet die Zusammensetzung der Säure eine tiefer eingreifende Veränderung. Sie verwandelt sich in einen weissen krystallisirten Körper, der unverändert sublimirt werden kann. Er ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Aus der Auflösung in Wasser schießt er in durchsichtigen, rhomboëdrischen Krystallen an, welche auf 1 At. der neuen Verbindung 2 At. Wasser enthalten. Die Lösung ist völlig neutral und fällt kein Metallsalz. Kocht man ihn mit verdünnter Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak, aber dazu ist eine concentrirte Lauge und hohe Temperatur erforderlich. Nach den davon gemachten Analysen, besteht er aus  $8C + 10H + 2N + 4O$ . Aber es ist nicht leicht, über die Art, wie diese Bestandtheile mit einander verbunden sind, etwas mit Gewissheit zu sagen. Es können zwei Ansichten aufgestellt werden: Die *eine* betrachtet ihn als ein Amid, und in diesem Falle ist die Formel für seine Zusammensetzung  $= NH^2 + C^3H^6O^4$ . Er wäre dann eine Verbindung von Amid mit dem nächsten niedrigeren Oxydationsgrade des Radicals derselben Säure, welche wir vorhin in der Succinschwefelsäure mit Schwefelsäure verbunden kennen lernten und deren Bildung daselbst auch erklärt wurde. Seine Zersetzung durch Kochen mit concentrirter Kalilauge hätte insofern eine nähere Untersuchung verdient, um zu erkennen, was das Kali aufnimmt, während sich Ammoniak entwickelt. Es wäre vielleicht eine Methode, diese problematische Säure im isolirten Zustande darstellen zu können. Nach der *andern* Ansicht enthält dieser Körper nicht Amid, sondern eine supponirte Verbindung von 1 Aequivalent Stickstoff und 1 Aequivalent Wasserstoff  $= NH$ , die man *Imid* genannt hat, verbunden mit 2 Atomen Succinyloxyd  $= NH + 2C^4H^4O^2$ . Für die letztere Ansicht giebt es allerdings noch einige Beispiele, aber alle diese beruhen doch gänzlich auf einer arbiträren Erklärung, ohne dass sie durch eine Thatsache unterstützt werden. Nach dieser Ansicht würde er den Namen *Succinimid* erhalten.

## II. Säuren, deren Radical aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzt ist.

### 1. Säuren des Cyans.

Das Cyan bildet mit Sauerstoff 3 Säuren, von denen 2 isomerisch, aber hinsichtlich ihrer Eigenschaften weit von einander verschieden sind. Die dritte aber ist bis jetzt wenig bekannt, sie ist ein niedrigerer Oxydationsgrad, als die beiden anderen.

1. *Cyansäure*. Wenn Cyangas in eine Auflösung einer Salzbasis geleitet wird, z. B. in ein Gemenge von kaustischer Baryterde und Wasser, so wird die Baryterde zersetzt, das Cyan verbindet sich mit ihrem metallischen Radical, dem Barium, zu Cyanbarium, und der Sauerstoff der Erde verbindet sich mit einem andern Theile Cyan zu Cyansäure, welche mit unzersetzter Baryterde cyansauren Baryt bildet; es ist dieses Verhalten also ganz analog mit dem, was vorgeht, wenn sich Chlor und Jod mit einer Salzbasis verbinden. Aber bei dem Cyan findet dabei wegen der Leichtigkeit, womit die Bestandtheile desselben andere Verbindungen eingehen, eine Zersetzung von Wasser statt, wodurch Kohlensäure, Ammoniak und die braune stickstoffhaltige Materie entstehen, in welche Cyan so leicht übergeht, und wodurch dieser Process ein verwickeltes Ansehen erhält.

Die ersten Veranlassungen zur Annahme der Existenz der Cyansäure gab Vauquelin 1818, aber es ist eigentlich Wöhler, dem wir die positive Kenntniss der Existenz und Zusammensetzung dieser Säure verdanken.

Durch unmittelbare Oxydation von freiem Cyan kann die Cyansäure nicht hervorgebracht werden; sie bildet sich aber, nach den Beobachtungen von Wöhler, aufer auf dem oben genannten Wege, noch unter verschiedenen andern Umständen: 1) Wenn man wasserfreies kohlensaures Alkali in darüber geleitetem Cyangas oder in Vermischung mit einem wasserfreien Cyanmetall, z. B. Cyanquecksilber, bis zum schwachen Glühen erhitzt, wodurch man unter Ausscheidung der Kohlensäure ein geschmolzenes Gemenge von Cyanmetall und cyansaurem Salz erhält. 2) Wenn die Cyan-Alkalimetalte län-

gere Zeit bei Luftzutritt geschmolzen oder mit leicht reducibaren Oxyden (nach Liebig z. B. mit Bleioxyd), mit Superoxyden, mit beschränkten Mengen von salpetersauren Salzen vermischt und erhitzt werden. 3) Wenn man stickstoffhaltige organische Körper, z. B. getrocknetes Blut oder Blutkohle mit wenig Salpeter glüht, oder wenn man Harnsäure mit Quecksilberoxyd oder einem großen Ueberschuss von überchlorsaurer Kali erhitzt und in letzterm Falle den sich entwickelnden Cyansäuredampf durch Abkühlung condensirt oder in Baryhydrat leitet.

Unter allen diesen ist die vortheilhafteste Erzeugungsweise der Cyansäure, nach Wöhler, folgende: Man vermischt sehr innig 6 Theile durch Erhitzen in einem eisernen Gefäße entwässertes Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz, ein Doppelsalz von Cyankalium mit Cyaneisen) mit 2 Thln. völlig trocken kohlensauren Kali und hierauf mit 8 Thln. sehr fein geriebenem, von Manganoxydhydrat freiem Braunstein. Diese Gemenge erhitzt man in einem Tiegel einige Zeit bei sehr gelinder Glühhitze, bis eine Probe, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Eisenoxydsalz kein Blau mehr giebt. Die schwarze Masse enthält nun den größten Theil des Cyans des angewandten Blutlaugensalzes in cyansaures Kali verwandelt. Um dasselbe auszuziehen, wird die Masse nach dem Erkalten fein gerieben, in einem Kolben mit dem mehrfachen Volumen Weingeist von etwa 80 Proc. übergossen, damit  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht und die Flüssigkeit siedend heiß von der noch ungelösten festen Masse auf ein Filtrum abgossen. Beim Erkalten setzt sich das cyansaure Kali in Gestalt feiner Krystallblättchen in großer Menge ab. Man gießt den Weingeist davon ab und zurück auf die Masse, die damit von neuem gekocht wird. Dies wiederholt man so oft, als noch cyansaures Kali von neuem auskrystallisirt. Man läßt das Salz auf einem Filtrum gut abtropfen, wäscht es einigemal mit kaltem starken Alkohol ab, presst es abermals aus und läßt es dann bei 100° oder im leeren Raume über Schwefelsäure rasch trocknen. Es muss in vollkommen trockenem und dicht schließenden Gefäßen verwahrt werden, weil es sich mit Feuchtigkeit äußerst leicht in Ammoniak und zweifach-kohlensaures Kali verwandelt.

Mit allen diesen Operationen wurde also beabsichtigt.

Cyansäure in Verbindung mit einer Basis hervorzubringen; aber aus dieser Verbindung vermittelt einer andern Säure die Cyansäure abzuscheiden, gelingt nicht, weil sich ein größerer oder geringerer Theil davon augenblicklich zersetzt, und in kurzer Zeit die sämmtliche Säure zerstört ist. Die geringste Menge nicht chemisch gebundenen Wassers veranlasst die Bildung von Kohlensäure und Ammoniak auf Kosten des Kohlenstoffs und Stickstoffs der Säure; und überdem hat die höchst concentrirte wasserhaltige Cyansäure die Eigenschaft, sich schnell von selbst zu zersetzen, wenn sie nicht mehrere Grade unter 0° kalt erhalten wird.

Die Darstellung der wasserhaltigen Cyansäure im freien Zustande gelang nachher Wöhler auf einem ganz andern Wege. Er erhielt sie nämlich durch trockne Destillation der Cyanurensäure, einer Säure mit ternärem Radical, deren Beschreibung weiter unten folgt. Dieses merkwürdige Verhalten ist nachher gemeinschaftlich von Liebig und Wöhler näher studirt worden. Um auf diese Weise wasserhaltige Cyansäure darzustellen, bringt man in eine kleine, mit Vorlage versehene retortete Cyanurensäure, welche durch gelindes Erhitzen von allem Wasser befreit ist. Die Retorte wird erhitzt, und die Vorlage in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz künstlich abgekühlt, indem man dieses kaltmachende Gemisch so nahe als möglich bis an die Kugel der Retorte anzubringen sucht. Die Operation wird so lange fortgesetzt, bis zuletzt, wenn die Retorte im Boden glüht, keine Cyanurensäure mehr übrig ist. In der Vorlage sammelt sich eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit an. Gewöhnlich ist sie von einer darin schwimmenden, weißen Substanz etwas unklar. In dem Halse der Retorte bildet sich ein krystallinischer Anflug, der theils aus sublimirter Cyanurensäure, theils aus einer weißen, unlöslichen Substanz besteht. In der Retorte bleibt kein bemerkenswerther Rückstand, und während der Operation bildet sich kein permanentes Gas. Die weiße Substanz, welche die Säure trübt und zum Theil das Sublimat im Halse der Retorte ausmacht, ist ein eigenthümlicher Körper, in den sich die Säure bei und über 0° verwandelt.

Die Erklärung dieser Bildungsweise der wasserhaltigen Cyansäure ist folgende: Wasserhaltige Cyansäure und wasserreiche Cyanurensäure haben in der Art eine gleiche Zusammen-

setzung, dass 3 At. der erstern und 1 At. der letztern dieselbe absolute und relative Atomen-Anzahl ihrer einfachen Bestandtheile enthalten. Da die Cyanurensäure nicht flüchtig ist, so legen sich beim Erhitzen die Atome ihrer Elemente auf eine solche Weise um, dass sich aus 1 At. Cyanurensäure 3 Atome wasserhaltige Cyansäure bilden, welche Gasform annimmt und sich in der abgekühlten Vorlage ansammelt. Das Sublimat in Retortenhalse, so wie die die Säure trübende Substanz, sind als zufällige Erscheinungen zu betrachten, wiewohl es unmöglich sein möchte, sie vollkommen zu vermeiden.

Die wasserhaltige Cyansäure hat folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von stechendem höchst durchdringendem Geruch, nicht unähnlich dem der concentrirten Essigsäure; ihr Dampf reizt die Augen zum Thränen und bewirkt auf der Haut ein Beissen. Der kleinste Tropfen dieser Säure, auf die Haut gebracht, verursacht auf dieser Stelle augenblicklich, unter heftigen Schmerzen, eine weiße Blase, weshalb bei den Versuchen mit dieser Säure große Vorsicht zu beobachten ist. Sie ist sehr flüchtig und verdunstet rasch. Mit permanenten Gasen gemengt, erhält sie sich gasförmig; ihr Gas röthet das Lackmuspapier, lässt sich aber nicht entzünden. Der Kochpunkt der Säure ist nicht bestimmbar, scheint aber sehr niedrig zu sein.

Diese Säure bietet das sehr sonderbare Verhalten dar, dass, wenn ihre Temperatur einen oder einige Grade über 0° erhöht wird, eine Verwandlung mit ihr vorgeht, indem sich die Atome ihrer Elemente von neuem umsetzen, so dass daraus ein ganz anderer, ein fester Körper entsteht. Sobald sich die Temperatur der Säure über 0° erhöht, fängt sie an, sich zu trüben, verdickt sich bald zu einer weißen breiartigen Masse, und ist zuletzt zu einer weißen festen Masse erstarrt. Diese Umsetzung ist von einer Entwicklung von Wärme begleitet, welche von den in der Säure sich abscheidenden Körnern der festen Substanz meist so plötzlich entbunden wird, dass dicht auf einander folgende kleine Explosionen entstehen, wodurch die Masse leicht aus dem Gefäße geschleudert wird. Hierbei entwickelt sich jedoch kein beständiges Gas, sondern diese Explosionen werden nur von den sich verflüchtigenden Antheilen der Säure verursacht. Wird die Cyansäure in einer verschlossenen Flasche in Schnee gestellt, wodurch die Tempera-



tur-Erhöhung verhindert wird, so geht die Umsetzung etwas langsamer und ohne Explosion vor sich, und beim Oeffnen der Flasche findet man nachher kein entwickeltes Gas darin. Die Säure ist nun in einen harten, weissen Körper verwandelt, der eine isomerische Modification der Cyanurensäure ist, und auf den ich nach Abhandlung der Cyanurensäure zurückkommen werde. Auch aus der gasförmigen Cyan säure setzt sich, wiewohl viel langsamer, allmählig der weisse Körper ab.

Die Cyan säure wird von Wasser zersetzt. Mit einer geringen Menge Wasser von 0° Temperatur vermischt, erhält sie sich einige Zeit unzersetzt, das Gemisch reagirt sauer und riecht wie starke Essigsäure. Man kann es am besten erhalten, wenn man etwas Schnee oder Eis in eine Vorlage legt, worin sich Cyan säure condensirt. Allein sehr bald beginnt in diesem Gemische eine Entwicklung von Kohlensäure, die endlich in ein völliges Aufbrausen übergeht, und in der Flüssigkeit findet man dann kohlen saures und cyansaures Ammoniak, und kühlt man sie nach hinlänglicher Concentration ab, so erhält man Krystalle von Harnstoff, demselben Körper, welcher einen wesentlichen Bestandtheil des Harns der Säugethäre ausmacht und auf dessen Zusammensetzung wir weiter unten zurückkommen werden. 1 At. Cyan säure und 3 At. Wasser zersetzen sich nämlich gegenseitig so, dass daraus gerade 1 At. kohlen saures Ammoniak entsteht. Da aber die Cyan säure eine stärkere Säure ist als die Kohlensäure, so vereinigt sich zugleich ein Theil unzersetzter Cyan säure mit Ammoniak zu cyansaurem Ammoniak, und die ausgetriebene Kohlensäure entweicht dann mit Aufbrausen. Wird die Auflösung des cyansauren Ammoniaks abgedampft, so erleidet es eine Umsetzung, so dass aus 1 At. cyansaurem Ammoniak mit 1 At. Wasser gerade 1 Atom Harnstoff entsteht. Aber zugleich mit der nun erwähnten Umsetzung findet dabei auch theilweise diejenige statt, wodurch die Säure in den oben erwähnten weissen Körper verwandelt wird. Je geringer die Menge zugesetzten Wassers ist, um so mehr bildet sich von letzterm, so dass sich ein concentrirtes Gemisch dabei trübt; bei einem verdünntern bleibt er ungelöst, wenn die Krystalle von Harnstoff in Wasser gelöst werden.

Die Cyan säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	35,162 . . . .	2
Stickstoff . . . .	41,433 . . . .	2
Sauerstoff . . . .	23,405 . . . .	1.

Atomgewicht 427,28 = CN + O, oder  $\dot{\text{C}}\gamma$ . Ihre Sättigungscapacität ist gleich ihrem Sauerstoffgehalt.

Die leichte Zersetzbarkeit der Cyansäure mit Wasser ist aus ihrer Zusammensetzung und aus dem stärkeren Streben erklärbar, womit die Elemente zu Ammoniak und Kohlensäure zusammenzutreten veranlasst werden. Die 2-Atome Kohlenstoff, indem sie mit 4 Atome Sauerstoff Kohlensäure bilden, nehmen das 1 At. von der Säure und die 3 anderen Atome vom Wasser auf; dafür werden auf der einen Seite 6 At. Wasserstoff, und auf der andern 2 At. Stickstoff frei, welche mit einander Ammoniak bilden.

2. *Paracyansäure.* Sie wird allgemein *Knallsäure* genannt, wegen der Eigenschaft ihrer Salze, durch geringe Veranlassungen, z. B. durch Reiben, selbst ganz schwaches, durch Stofs, gelinde Erhitzung, u. s. w., mit äusserst gewaltsamer Explosion und damit verbundenem Knall zersetzt zu werden. Sie ist von Liebig entdeckt worden. Man kannte zwar schon lange unter dem Namen Knallsilber und Knallquecksilber zwei von dieser Säure gebildete Salze, ohne aber zu wissen, wie eigentlich diese so gefährlichen Präparate zusammengesetzt seien. Da mehrere Personen bei unvorsichtigen Versuchen damit entweder mit dem Leben, oder mit verstümmelten Gliedern büfsen mussten, so hat man sich nicht zu verwundern, wenn diese Verbindungen lange ununtersucht blieben. Es glückte indessen Liebig auf eine ganz entschiedene Weise zu zeigen, dass diese Knallpräparate Salze einer eigenthümlichen Säure sind, welche auf andere Salzbasen übertragen werden kann, und er bewies, in Verbindung mit Gay-Lussac, dass diese Säure dieselbe Zusammensetzung hat wie die Cyansäure.

Diese Säure wird gebildet, wenn 1 Th. reines Silber oder  $1\frac{2}{3}$  Th. reines Quecksilber in 20 Th. reiner Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 specif. Gewicht aufgelöst, hierauf die Auflösung mit 27 Th. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht vermischt, auf der Sandkapelle zum Kochen erhitzt, und, sobald die Flüssig-

zeit sich zu trüben anfängt, von der Kapelle heruntergenommen und durch Weingeist abgekühlt wird, welchen man nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt, bis beinahe eben so viel zugesetzt ist, als das erste Mal. Das Kochen fährt indessen von selbst fort, und die Flüssigkeit würde leicht übersteigen, wenn man sie nicht durch neuen Zusatz von Weingeist abkühlen würde. Sobald die Bewegung in der Flüssigkeit aufgehört hat, wird sie filtrirt, und der Rückstand auf dem Filter so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, als dieses noch freie Säure aufnimmt. Das, was nun auf dem Filter geblieben ist, ist knallsaures Silberoxyd oder knallsaures Quecksilberoxydul. Es darf mit keinem harten Körper berührt werden, weil es leicht, selbst im feuchten Zustande und von der Flüssigkeit umgeben, auf eine fürchterliche Art explodirt. Bei der ausführlichen Beschreibung dieser Salze, bei ihren Metallen, werde ich die Gefährlichkeit, welche bei Versuchen mit denselben verknüpft ist, und die Vorsichtsmaßregeln erwähnen, welche man dabei mit der größten Sorgfalt zu beachten hat.

Was die Austauschung der Bestandtheile zwischen dem Alkohol und der Salpetersäure betrifft, wodurch die Paracyansäure gebildet wird, so giebt folgende, ebenfalls von Liebig angegebene Preparationsmethode des paracyansauren Silberoxyds eine klare Vorstellung. Man löst salpetersaures Silberoxyd in Alkohol bis zur Sättigung auf, und leitet in die Lösung zur Condensirung die Dämpfe von salpetersaurem Stickoxyd, bereitet auf die S. 530 angegebene Weise. Nach einigen Augenblicken fängt das paracyansaure Silberoxyd an, sich in Nadeln abzuscheiden, und diese Abscheidung dauert dann fort, ohne dass die Flüssigkeit in's Sieden kommt oder sich irgend ein Gas entwickelt. Der Alkohol kann aus  $C^2H^6O$  zusammengesetzt betrachtet werden. In verschiedenen Fällen wird er durch Säuren katalytisch zersetzt in 1 At. Wasser und 1  $C^2H^4$ . Das salpetersaure Stickoxyd wird, wie wir gesehen haben, in 1 At. Salpetersäure und in 1 At. salpetrige Säure ersetzt. Wenn dann jene  $C^2H^4$  auf  $N^2O^3$  (salpetrige Säure) einwirken, so dass der Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird, welches sich abscheidet, so bleibt  $C^2N^2O$  übrig, was sowohl die Zusammensetzung der Paracyansäure als auch die der Cyanäure ist.

Die Gasentwicklung, welche den zuerst beschriebenen

Operationsprocess begleitet, ist eine Folge der Zersetzung der Salpetersäure sowohl durch das Metall, welches aufgelöst wird, als auch durch den Alkohol, der auch dabei zersetzt wird. Die Körper, welche dabei in Gasform weggehen, sind Kohlen-säuregas, Stickoxydgas und Aldehyd, und in der Flüssigkeit wird, aufser der Paracyansäure, auch Oxalsäure gebildet. Die Schwerlöslichkeit der neuen Verbindung in der Flüssigkeit scheint sie der Zersetzung zu entziehen, welche anders durch die fortgesetzte Einwirkung der Säure eintreten müsste. Daher können solche Metalle, deren knallsaure Salze in derselben Flüssigkeit auflöslicher sind, nicht auf dieselbe Art wie das Silber und Quecksilber die Knallsäure hervorbringen; wenn aber knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Wasser vermischt und ein, mit stärkeren Verwandtschaften begabtes Metall hineingelegt wird, so verbindet sich dieses mit dem Cyan und dem Sauerstoffe, und die Hälfte von dem Silber oder Quecksilber wird metallisch abgeschieden. Auf diese Weise erhält man z. B. knallsaures Eisenoxydul, knallsaures Zinkoxyd, knallsaures Kupferoxyd.

Es ist bis jetzt noch nicht geglückt, die Knallsäure isolirt oder in wasserhaltiger Gestalt darzustellen. In allen Fällen, wo man versucht, dieselbe durch eine stärkere Säure von ihrer Salzbasis zu trennen, verbinden sich ihre Bestandtheile in anderen Verhältnissen. Nach Edmund Davy's Angabe soll man jedoch die Säure in verdünnter Lösung auf folgende Art erhalten: Man vermischt knallsaures Quecksilberoxydul mit Wasser und fügt Zinkfeilspäne hinzu; von Zeit zu Zeit schüttelt man das Gemenge um. Das Zink reducirt das Quecksilber zu Metall, welches mit dem überschüssigen Zink zu einem Amalgam zusammenschmilzt, und das dadurch gebildete Zinkoxyd verbindet sich mit der Knallsäure zu einem in Wasser löslichen Salz. Wird nun diese Auflösung mit Baryterdehydrat versetzt, so wird das Zinkoxyd ausgeschieden und man erhält eine Auflösung von knallsaurer Baryterde. Vermittelt sehr vorsichtig zugesetzter Schwefelsäure kann nun die Baryterde als unlösliches schwefelsaures Salz niedergeschlagen werden, während die Knallsäure allein in der Flüssigkeit bleibt. Die so erhaltene verdünnte Säure besitzt einen eigenen starken Geruch, welcher an Cyanwasserstoffsäure erinnert; ihr Geschmack ist anfänglich süßlich, hintenach aber stechend

und zusammenziehend. In offenen Gefäßen dunstet die Säure bald aus der Flüssigkeit ab. In einer verschlossenen Flasche wird die Flüssigkeit allmählig gelb, und hat dann ihren Geruch verloren. So lange sie diesen noch besitzt, giebt sie noch mit den Basen, womit man sie verbindet, knallsaure Salze. Die gelb gewordene Säure, wiewohl sie geruchlos ist, hat noch das Vermögen, aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine knallende, aber gelb gefärbte Verbindung niederzuschlagen. Inzwischen hat Fehling gezeigt, dass der saure Körper, welchen E. Davy auf diese Weise erhielt, zweifach-paracyansaures Zinkoxyd ist. Die Baryterde fällt nämlich nur die Hälfte des Zinkoxyds aus dem paracyansauren Zinkoxyd aus, und bildet ein Doppelsalz von Baryt und Zinkoxyd. Wird dann die Baryterde durch Schwefelsäure niedergeschlagen, so bleibt in der Lösung zweifach-paracyansaures Zinkoxyd zurück. Fehling fand, dass wenn man sie mit kaustischem Ammoniak sättigt und Schwefelammonium eintropft, Schwefelzink in reichlicher Menge niederfällt.

Wird die Knallsäure mit Säuren vermischt, so wird sie zerstört. Die Sauerstoffsäuren verwandeln sie in Cyanwasserstoffsäure und in Ammoniak. Die Wasserstoffsäuren veranlassen die Entstehung neuer Säuren, gebildet aus Cyan und dem Radical der Wasserstoffsäuren. Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure entwickeln Cyanwasserstoffsäure, und in der Flüssigkeit bleibt ein neuer saurer Körper aufgelöst, welcher in dem einen Falle aus Chlor, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht, und in dem andern Falle Jod statt Chlor enthält. Gay-Lussac und Liebig erwähnen bloß, dass diese Säuren existiren, und es sind bis jetzt noch keine Untersuchungen über ihre Eigenschaften angestellt worden. Mit Schwefelwasserstoff entsteht keine Cyanwasserstoffsäure, sondern eine saure Flüssigkeit, welche, ihrem Verhalten nach, mit der sogenannten Schwefelcyanwasserstoffsäure Aehnlichkeit hat.

Liebig fand, dass, wenn knallsaures Silberoxyd mit einer Auflösung von kaustischem Kali, Natron, Baryt oder Kalk behandelt wird, ein Theil des Silberoxyds abgeschieden werde, und man ein in Wasser löslicheres Salz erhalte, in welchem das Alkali an die Stelle des Silberoxyds getreten ist. (Nach Liebig's Versuchen wird  $\frac{1}{3}$ , nach Gay-Lussac's und Liebig's gemeinschaftlichen Versuchen  $\frac{1}{2}$  vom Silberoxyde im

Salze abgeschieden.) Die neue Verbindung ist ein Doppelsalz von Silberoxyd mit der zugesetzten Basis. Wird dieses Doppelsalz mit Salpetersäure behandelt, so nimmt diese die stärkere Basis auf, und es entsteht ein Niederschlag, welcher saures knallsaures Silberoxyd ist, welches eben so wie das neutrale Salz explodirt. Diese Eigenschaft, saure Salze zu bilden, scheint sich auf die Verbindungen dieser Säure mit den meisten Basen zu erstrecken. Vermuthlich tritt dabei Wasser in die Verbindung, so dass sie nun z. B. aus knallsaurem Silberoxyd und wasserhaltiger Knallsäure besteht, wie es der Fall mit allen sauren, auf nassem Wege gebildeten Salzen ist.

Was die Zusammensetzung der eigentlichen Knallsäure betrifft, so ist sie der Gegenstand vieler, mit der äufsersten Sorgfalt wiederholten Untersuchungen gewesen, ehe man sich zu der Annahme berechtigt hielt, dass sie mit der Cyan säure gleiche Zusammensetzung habe; denn damals war man mit dem, was wir isomerische Verhältnisse nennen, noch nicht bekannt. Bei den älteren, mit ihr angestellten Zersetzungsversuchen hatte man immer Kohlensäure, Ammoniak und Wasser in solchen Verhältnissen erhalten, nach welchen man diese Knallpräparate als Doppelsalze von Oxalsäure mit Ammoniak und Silber- oder Quecksilberoxyd betrachten konnte, und man glaubte, ihre knallende Eigenschaft rühre von der augenblicklichen Zersetzung der Oxalsäure auf Kosten des Metalloxyds her. Fast dasselbe Resultat wurde von Liebig erhalten, als er bei seinen ersten Versuchen die mit gebrannter Bittererde vermengten Knallsalze zersetzte, wobei keine Explosion entstand.

Bei den Versuchen, welche er nachher gemeinschaftlich mit Gay-Lussac anstellte, fanden sie, dass Wasserstoff keineswegs zur Zusammensetzung der knallsauren Salze gehöre. Es glückte ihnen, wohlgetrocknetes knallsaures Silberoxyd mit Kupferoxyd zu mengen, daraus im luftleeren Raume noch die letzte hygroskopische Feuchtigkeit zu entfernen, und dann das Gemenge auf die, bei der Analyse organischer Körper gebräuchliche Weise zu verbrennen. Das Resultat dieser Untersuchung fiel so aus, dass das knallsaure Silberoxyd dieselben Bestandtheile in denselben Verhältnissen wie das cyansaure Silberoxyd enthielt, und dass es also *cyansaures Silberoxyd* war. Sie glaubten übrigens, den Namen Knallsäure beibehal-

ten zu müssen, bis die Resultate dieser Versuche noch ferner bestätigt sein würden.

Die Verschiedenheit in den Eigenschaften zwischen den Verbindungen der Cyansäure und denen der Knallsäure ist so auffallend, dass es nicht zu verwundern ist, dass man die Gleichheit der Zusammensetzung beider Säuren anfänglich für wenig glaublich hielt. Das cyansaure Kali kann bei Rothglühhitze ohne Zersetzung geschmolzen werden; es löst nicht das cyansaure Silberoxyd auf und bildet kein Doppelsalz mit ihm. Das knallsaure Kali dagegen, erhalten aus dem Silberoxyd-Doppelsalz durch Abscheidung alten Silberoxyds mittelst in richtigem Verhältniss zugesetzten Schwefelkaliums, bildet von neuem knallsaures Silberoxyd-Kali, wenn man es mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Das cyansaure Silberoxyd verbrennt beim Erhitzen nur schwach und mit schwachem Geräusch; das knallsaure Silberoxyd dagegen darf kaum berührt werden, ohne zu explodiren. Da die sauren knallsauren Salze und die knallsauren Doppelsalze mit alkalischer Basis ebenfalls explodiren, so muss die Ursache dieser Erscheinung in der Säure selbst liegen, und kann nicht hauptsächlich darin bestehen, dass die damit verbundene Base ihren Sauerstoff abgibt. Später hat indessen Liebig die Bemerkung gemacht, dass die einfachen knallsauren Salze, welche ein nicht leicht zersetzbares Oxyd enthalten, wie z. B. knallsaures Zinkoxyd, knallsaure Baryterde, sich beim Erhitzen bis zu  $+ 150^{\circ}$  nur mit Zischen und nicht mit Explosion zersetzen. Hierdurch wird aber nicht erklärt, warum sich das cyansaure Silber nicht mit Explosion zersetzt. Die auflöslichen cyansauren Salze werden durch Wasser zersetzt, die knallsauren nicht.

Man hat viele Versuche gemacht um zu erklären, warum die paracyansauren Salze so gewaltsam explodiren, während die damit gleich zusammengesetzten cyansauren Salze dies nicht thun. Man hat sich eine Ungleichheit in der Zusammensetzung dieser Salze vorgestellt auf die Weise, dass die Bestandtheile ungleich zusammengepaart seien. Aber keine von diesen Vorstellungen hat irgend einen andern Grund gehabt, als die individuelle Ansicht des Darstellers, keine konnte eine Ursache angeben, warum die eine vermuthete Verbindungsart mehr, als die andere fulminirt. Wir sind hier auf eine Vor-mauer gestossen, deren Uebersteigung uns bis jetzt nicht ge-

glückt ist. Das Phänomen ist offenbar von derselben Natur, wie die Explosion des Wasserstoffsuperoxyds, der Oxyde des Chlors und verschiedener Stickstoffmetalle. Es unterscheidet sich von diesen nur darin, dass die Paracyansäure diese explodirende Eigenschaft auch in Verbindung mit Salzbasen behält. Die Ungleichheit in den Eigenschaften dieser beiden isomerischen Säuren kann in dem ungleichen Zustande des Radicals von beiden begründet sein.

Die Knallsäure hat, wie schon angeführt wurde, dieselbe Zusammensetzung, dasselbe Atomgewicht und dieselbe Sättigungscapacität wie die Cyansäure.

Von der Paracyansäure macht man gegenwärtig eine große Anwendung. Ihr Quecksilberoxydul-Salz dient nämlich als Zündungsmittel für das Schießpulver, es bildet die Masse, mit welcher die bekannten Zündhütchen für die Percussionsgewehre gefüllt sind.

3. *Untercyanige Säure*, ist von Johnston entdeckt und beschrieben worden, welcher sie Paracyansäure nannte, weil sie aus Paracyan durch Salpetersäure erhalten wird. Sie entsteht, wenn man Paracyan oder auch den schwarzen kohleähnlichen Körper, welcher sich aus den Lösungen des Cyans, der Cyanwasserstoffsäure oder des Cyanammoniums absetzt, durch Kochen in Salpetersäure auflöst. Die Lösung ist gelb und setzt, wenn sie mit Wasser vermischt wird, die untercyanige Säure ab in Gestalt eines gelben Pulvers, welches gut ausgewaschen wird. Es besitzt keinen Geschmack, röthet aber Lackmuspapier, und vereinigt sich mit Basen zu eigenthümlichen Salzen, die noch nicht untersucht sind. Es besteht nach Johnston aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	42,649	8
Stickstoff . . . . .	50,255	8
Sauerstoff . . . . .	7,096	1

Atomgewicht  $1409,1 = 4 \text{ Gy} + \text{O}$ . Ihre Sättigungscapacität ist gleich ihrem Sauerstoffgehalt. Diese Säure verdient ausführlicher untersucht zu werden. Wenn es sich bestätigt, dass sie eine Oxydationsstufe des Cyans ist, so muss zwischen ihr und der Cyansäure eine Oxydationsstufe liegen, für welche der Name cyanige Säure vorbehalten werden muss.



## 3. Parabansäure.

Diese Säure ist von Liebig und Wöhler entdeckt worden. Sie wird durch Einwirkung der Salpetersäure auf Lithensäure (Harnsäure) \*) hervorgebracht, und sie ist das letzte von den Producten, die dabei hervorgebracht werden. Aller Wasserstoff in der Lithensäure ist dann zu Wasser oxydirt und der Rückstand besteht nun aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Der Name ist von *παράβαλω*, ich gehe über, abgeleitet, in Bezug auf ihre leichte Umwandelbarkeit in die folgende Säure.

Man behandelt 1 Theil Lithensäure mit 8 Thln. Salpetersäure von mittlerer Stärke. Beide Säuren zersetzen sich dann wechselseitig; unter Entwicklung von Kohlensäuregas und Stickoxydgas werden hierbei verschiedene Producte gebildet und wieder zerstört, bis endlich, wenn die Masse bis zur Syrupdicke abgedunstet worden ist, die Parabansäure beim Erkalten in Gestalt einer Masse von blättrigen Krystallen anschießt. Man legt sie dann entweder auf einen Ziegelstein oder auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier, wovon die saure Mutterlauge eingesogen wird. Nachher werden die Krystalle in reinem Wasser aufgelöst und wiederholt umkrystallisirt, um sie von der noch anhängenden sauren Mutterlauge zu befreien.

Die auf diese Weise erhaltene Parabansäure bildet farblose, durchsichtige, dünne, sechsseitige Prismen, hat einen reinen und scharf sauren Geschmack, ungefähr wie Oxalsäure, schmilzt erst weit über  $+ 100^{\circ}$ , und kann sublimirt werden, wobei sie sich aber theilweise auf Kosten ihres chemisch gebundenen Wassers zersetzt. Dabei bilden sich Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure, welche gasförmig weggehen. Die Krystalle verändern sich nicht in der Luft, und sind wasserhaltige Parabansäure, deren Wasser nur durch Austausch gegen ein anderes Oxyd abgeschieden werden kann. Beim Erhitzen bis zu ungefähr  $+ 100^{\circ}$  nehmen sie einen Stich in's Rothe an. Die Säure löst sich leicht in Wasser und verträgt das Kochen, auch wenn sie mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure vermischt ist. Sie besteht aus:

\*) Der öfters röthlich gefärbte Körper, der sich zuweilen aus erkaltendem Harn absetzt.

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	37,411 . . . . .	3
Stickstoff . . . .	29,388 . . . . .	2
Sauerstoff . . . .	33,201 . . . . .	2

Atomgewicht  $602,40 = C^3 N^2 + 2O$ , oder Pr. Die Sättigungscapacität beträgt die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalte = 16,6. Die wasserhaltige krystallisirte Säure besteht aus 84,266 Parabansäure und 15,734 Wasser, und hat 714,88 Atomgewicht.

Von den Salzen, die sie mit Basen bildet, ist bis jetzt nur das Silbersalz, ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, untersucht worden; dasselbe wurde zur Bestimmung ihres Atomgewichts angewandt. Wird parabansaures Alkali mit Alkali im Ueberschuss versetzt und dann gelinde erwärmt, so incorporiren sich 2 At. Parabansäure 3 At. Wasser, und daraus entspringt 1 Atom von einer andern Säure, der Anebensäure, welche ein ternäres Radical hat. Diese Incorporirung von Wasser und der hieraus folgende Uebergang in eine andere Säure findet bei vielen Säuren stickstoffhaltiger Radicale statt, wie ich in der organischen Chemie darzulegen Gelegenheit haben werde. Diese Veränderlichkeit verhindert jedoch nicht die Existenz von parabansauren Alkalien, aber sie müssen ohne Ueberschuss an Basis und vielleicht auch ohne Wärme bereitet werden.

Das *Paraban* ist im isolirten Zustande unbekannt. Sein Atomgewicht ist 402,4. Es besteht, wie wir gesehen haben, aus 3 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Stickstoff =  $C^3 N$ .

Man kennt noch ein aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetztes Radical, nämlich das *Mellan*; aber da noch keine Sauerstoffsäure davon bekannt ist, so will ich es bei seiner Wasserstoffsäure abhandeln.

### III. Säuren mit einem aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Radical.

Die Anzahl dieser Säuren ist bei weitem nicht so groß, wie die der Säuren, welche bloß Kohlenstoff und Wasserstoff zum Radical haben. Als Beispiele werde ich hier nur drei auführen, welche mehr der unorganischen, als der organischen Chemie angehören.

## 1. Anebensäure.

Diese Säure ist von Wöhler und Liebig entdeckt worden, die ihr den Trivialnamen *Oxalursäure* gaben. Den Radicalnamen *Anebén* habe ich vom griechischen *ἀνεβέ*, er ist zurückgegangen, abgeleitet, in Beziehung auf den Umstand, dass während Paraban eine so weit vorgeschrittene Veränderung ausweist, dass das Radical binär geworden ist, Aneben den Rückgang zu einem ternären andeutet.

Wird Parabansäure mit Ammoniak übersättigt, so setzt sich nachher, besonders rasch nach dem Erhitzen, anebensaures Ammoniak in weissen Krystallnadeln daraus ab, das ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Salz ist. Inzwischen hat man zur Bereitung der Anebensäure nicht den Umweg nöthig, reine Parabansäure dazu anzuwenden, sondern man kann dazu die saure syrupdicke Flüssigkeit nehmen, aus welcher die Parabansäure nach dem Erkalten angeschossen ist, indem man sie mit Ammoniak übersättigt und kocht, worauf dann anebensaures Ammoniak daraus anschießt. Aber dasselbe ist gelb gefärbt, wenn man nicht während des Kochens Blutlaugenkohle zugesetzt und siedend filtrirt hat.

Das anebensaure Ammoniak wird in siedendem Wasser bis zur völligen Sättigung aufgelöst, mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vermischt und so rasch wie möglich abgekühlt, indem man das Gefäß in kaltes Wasser einsenkt. Die Säure fällt dann in Gestalt eines weissen, lockern, krystallinischen Pulvers nieder, welches in Wasser schwer löslich genug ist, um ohne besondern Verlust ausgewaschen werden zu können.

Sie bildet nach dem Trocknen ein glänzendes, schneeweißes, krystallinisches Pulver, welches sehr sauer schmeckt und das Lackmuspapier stark röthet. Sie ist nicht flüchtig und wird beim Erhitzen zerstört. Dieses Krystallmehl ist wasserhaltige Anebensäure. Von siedendem Wasser wird sie in weit größerer Menge aufgelöst, als von kaltem, aber in der Lösung wird sie allmählig zersetzt, so dass aus derselben, wenn man sie eine Weile gekocht hat und dann erkalten lässt, anfangs oxalsaurer Harnstoff und nach weiterer Verdunstung Oxalsäure anschießt. Dieser Umstand gab Veranlassung zu ihrem Namen Oxalursäure. Die Lösung der Anebensäure in

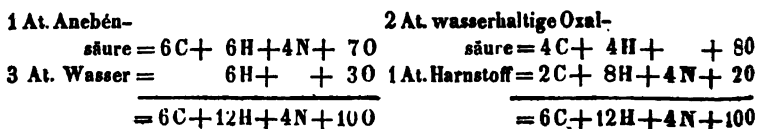
kalttem Wasser besitzt, wiewohl sie nur sehr wenig Säure enthält, doch einen deutlich sauren Geschmack, und sie reagirt stark sauer.

Die Anebensäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	29,225 . . .	6
Wasserstoff . . .	2,427 . . .	6
Stickstoff . . .	22,959 . . .	4
Sauerstoff . . .	45,389 . . .	7.

Atomgewicht  $1542,23 = C^6 H^6 N^4 + 7 O$ . Für Säuren mit ternären, stickstoffhaltigen Radicalen wendet man als Symbole das griechische Alphabet an, weil man dadurch eine größere Anzahl von Zeichen zur Auswahl bekommt, und die Art des Symbols die Art der Verbindung ausweist. Das Symbol der Anebensäure könnte dann  $\overset{\text{iii}}{\text{A}}\nu$  werden. Die wasserhaltige Säure,  $= \overset{\text{iii}}{\text{H}}\overset{\text{iii}}{\text{A}}\nu$ , besteht aus 93,203 Thln. Säure und 6,797 Thln. Wasser, und ihr Atomgewicht ist  $= 1654,71$ .

Wenn sich die Anebensäure beim Kochen in Oxalsäure und Harnstoff verwandelt, so incorporiren sich 1 Atom Säure und 3 Atome Wasser, wie aus folgendem Schema am leichtesten einzusehen ist:



Also haben 2 Atome Parabansäure mit 3 Atomen Wasser 1 Atom Anebensäure gebildet, und mit noch 3 Atomen Wasser 2 Atome wasserhaltige Oxalsäure und 1 Atom Harnstoff, den letztern jedoch chemisch verbunden mit dem eine Atom der wasserhaltigen Oxalsäure.

Das Anebén,  $= C^6 H^6 N^4$ , kann vielleicht nicht aufser Verbindungszustand existiren, weil es sich selbst in dem Verbindungs-Zustande so leicht in andere Verbindungen verwandelt.

## 2. Cyanurésäure.

Diese Säure ist zuerst von Scheele beobachtet worden, der sie in Gestalt eines Sublimats erhielt, als er Lithensäure (Harnsäure) in einer Retorte zuletzt bis zum Glühen erhitzte.

Er bekam davon fast die Hälfte vom Gewicht der Lithensäure, und beschrieb einige von ihren Eigenschaften, ohne jedoch in eine genauere Untersuchung derselben einzugehen. Er bemerkte nur, dass sie in einigen Beziehungen der Succinylsäure ähnlich sei. Späterhin fand Serullas, dass das Cyanchlorid, wenn es in einem langhalsigen Kolben mit Wasser gekocht wird, sich in Salzsäure und eine andere schwer lösliche Säure verwandelt, welche sich in Krystallen absetzt. Er nahm an, dass hierbei das Cyanchlorid das Wasser zersetze, dass sich dessen Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure, und der Sauerstoff mit dem Cyan zu Cyansäure verbinde und dass diese die eigentliche Cyansäure sei, während er die oben beschriebene Cyansäure für eine niedrigere Oxydationsstufe hielt und sie cyanige Säure nannte. Aber Wöhler zeigte nachher, dass dieser Schluss nicht richtig war, und dass die von Serullas entdeckte Säure identisch mit der Säure sei, welche Scheele durch trockne Destillation der Lithensäure erhalten hatte. Zugleich entdeckte er eine neue Bildungsweise dieser Säure, nämlich durch Zersetzung des Harnstoffs in der Wärme. Zuerst wurde diese Säure von Liebig und Wöhler einer gemeinschaftlichen Untersuchung unterworfen. Sie gaben ihr den Trivialnamen Cyanursäure, von Cyan und Urea (Harnstoff). Ich habe durch Hinzufügung der Sylbe *en* zugleich einen Radicalnamen zu bilden gesucht.

Die vortheilhafteste Bereitungsweise dieser Säure ist die von Wöhler angegebene durch Erhitzen von Harnstoff. Dieser Körper entsteht auf rein unorganischem Wege, wenn man eine Lösung von cyansaurem Ammoniumoxyd in der Wärme verdunstet, wobei sich die Bestandtheile auf eine höchst einfache Weise umsetzen, ohne dass irgend etwas hinzukommt oder weggeht, indem cyansaures Ammoniumoxyd und Harnstoff vollkommen isomerisch sind. Das Ammoniumoxyd ist ein Alkali von einem zusammengesetzten Radical  $= N^2 H^6$ , in welchem dieses Radical, wie ich bei Abhandlung der Alkalien ausführlicher darstellen werde, mit 1 Atom Sauerstoff verbunden ist. Dieses Oxyd hat eine äußerst große Neigung, sich auf eine solche Weise zu zersetzen, dass sich das Sauerstoffatom mit 2 At. Wasserstoff zu Wasser vereinigt, mit Zurücklassung von Ammoniak  $= N^2 H^6$ . Das cyansaure Ammoniumoxyd besteht aus  $N^2 H^6 O + C^2 N^2 O$ ; wird seine Auflösung in Wasser digerirt, so

scheiden sich 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff aus dem Ammoniumoxyd ab und vereinigen sich mit den Bestandtheilen der Cyansäure, so dass daraus  $N^2 H^6 + C^2 H^2 N^2 O^2$  entsteht, was die Formel für den Harnstoff ist. Er ist nichts anderes als Ammoniak, gepaart mit der Verbindung  $C^2 H^2 N^2 O^2$ . Weiter unten werden wir sehen, dass dieses gepaarte Ammoniak Wasserstoff aufnehmen kann, um sich in Ammonium zu verwandeln, oder Wasserstoff und Sauerstoff, um Ammoniumoxyd zu bilden, ohne dass es den Paarling verliert.

Wird dieses gepaarte Ammoniak in einem Glaskolben gelinde erhitzt, so schmilzt es und kommt dann in's Sieden, wobei das Ammoniak weggeht und der Paarling zurückbleibt. In dem Masse, als dies stattfindet, setzt sich ein weißer körniger Körper ab, die Masse wird breiförmig und verwandelt sich zuletzt in einen trocknen grauweißen Körper; dieser ist die Cyanurensäure. Sie hat nun dieselbe Zusammensetzung wie der Paarling in dem Harnstoff, aber ein größeres Atomgewicht als dieser. Die Erklärung ist also ganz einfach so, dass das Ammoniak durch die Hitze ausgetrieben wird, und dass der Paarling zurückbleibt, aber umgesetzt in Cyanurensäure. Man erhält jedoch dabei ein Nebenproduct, ein Sublimat in dem Halse des Kolbens, welches cyansaures Ammoniumoxyd ist. Dasselbe entsteht dadurch, dass ein Theil der Cyanurensäure, ehe noch alles Ammoniak ausgetrieben ist, sich auf dem Boden des Kolbens, wie wir es schon vorher bei der Cyansäure gesehen haben, in wasserhaltige Cyansäure verwandelt, die sich ebenfalls verflüchtigt und mit dem Ammoniak zusammentrifft, sich damit vereinigt und im Halse des Kolbens ansetzt, wobei sich der Wassergehalt der Säure mit dem Ammoniak zu Ammoniumoxyd vereinigt.

Es ist übrigens nicht möglich, aus der Cyanurensäure vollständig alles Ammoniak auszutreiben, ohne dabei einen großen Verlust an Säure zu erleiden. Auch ist die zurückbleibende Säure nicht völlig weiß, sondern mehr oder weniger gelblich oder grau. Um sie rein zu erhalten, löst man sie in heißer concentrirter Schwefelsäure auf, und tropft dann so lange Salpetersäure hinzu, als sich noch Stickoxydgas entwickelt oder bis die Lösung farblos geworden ist. Die Salpetersäure zerstört hierbei die fremde färbende Materie, ohne auf die Cyanurensäure zu wirken. Nach dem Erkalten gießt

man das Gemisch in Wasser, wobei sich die Cyanurensäure als ein schneeweisses krystallinisches Pulver niederschlägt. Auch auf die Weise kann die unreine Säure gereinigt werden, dass man sie mit Wasser vermischt und einen Strom von Chlorgas hineinleitet, welches die fremden Materien zerstört. In dem Grade, als sich das Chlor in Chlorwasserstoffsäure verwandelt, löst sich die Cyanurensäure im Wasser auf, und setzt sich nachher vollkommen weifs daraus ab. Bei beiden Verfahrensweisen bleibt das Ammoniak bei der stärkern Säure zurück. Ausgebildete Krystalle der Cyanurensäure erhält man, wenn man ihre kochendheisse gesättigte Lösung in Wasser auf einer heissen Sandkapelle mit dieser erkalten lässt.

Die Cyanurensäure ist farblos, geruchlos und besitzt kaum Geschmack; sie röthet das Lackmuspapier. Bis zu ungefähr dem Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, sublimirt sie sich theilweise in Gestalt kleiner, glänzender Nadeln; der grösste Theil aber verwandelt sich, wie erwähnt wurde, in wasserhaltige Cyansäure. Nach Wöhler kann sie im wasserfreien und im wasserhaltigen Zustande erhalten werden. Nach den obigen Reinigungs-Methoden erhalten, ist sie wasserhaltige Säure, und ihre Krystalle gehören zum System des schiefen geschobenen vierseitigen Prisma's. Bei gelinder Wärme verlieren sie 21,75 Procent Wasser, und werden weifs und undurchsichtig. Dies ist wasserfreie Säure, die man ebenfalls krystallisirt erhalten kann, wenn man sie in heisser concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Auflösung ruhig stehen lässt. Sie bildet ein niedriges Quadratocäeder, welches aber gewöhnlich in Gestalt einer geschobenen vierseitigen Säule mit 2flächiger Zuspitzung erscheint. Beim Erhitzen verwittern diese Krystalle nicht, verknistern aber stark. Es ist bemerkenswerth, dass sich die Cyanurensäure mit Hülfe der Wärme in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auflöst, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Die Cyanurensäure besteht aus einer gleichen Atomen-Anzahl Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, was in 100 Theilen ausmacht:

Kohlenstoff . . . .	27,836
Wasserstoff . . . .	2,312
Stickstoff . . . .	32,799
Sauerstoff . . . .	37,053.

Bei den Versuchen, das Atomgewicht der Säure durch Sättigung mit Basen zu bestimmen, erhielten Wöhler und Liebig ein Kalisalz, worin der Sauerstoff der Säure dreimal so viel betrug als der der Base; wäre dieses Salz aus 1 Atom Kali und 1 Atom Säure zusammengesetzt, so würde die Säure aus  $C^3 H^3 N^3 + 3 O$  bestehen. Hier fände jedoch der ungewöhnliche Umstand statt, dass das Atom der Säure dann  $1\frac{1}{2}$  Aequivalente sowohl von Wasserstoff als auch von Stickstoff enthalten würde, während wir wissen, dass diese beiden Grundstoffe stets Verbindungen nach Doppelatomen eingehen. Indessen fanden sie nachher noch ein anderes Kalisalz, in welchem die Säure sechsmal so viel Sauerstoff als die Base enthält. Sind in dem ersten Salze 2 Atome Kali mit 1 Atom Säure und in dem letzten 1 Atom Kali und 1 Atom Säure verbunden, so würde die Säure aus  $C^6 H^6 N^6 + 6 O$  bestehen. Aber das Verhältniss mit der Sättigungscapacität der Cyanurensäure kann noch nicht als vollkommen entschieden betrachtet werden, und es sind noch mehr Versuche mit noch mehr Basen und auf ungleiche Sättigungsgrade ausgedehnt erforderlich, ehe wir das Atomgewicht dieser Säure und die Atomen-Anzahl ihrer Grundstoffe mit einiger Sicherheit zu kennen annehmen dürfen. Jedenfalls zeigt es sich, dass sie eine polymerische Modification des Paarlings im Harnstoff ist. In der krystallisirten wasserhaltigen Säure verhält sich der Sauerstoff des Wassers zu dem in der Säure = 2 : 3, oder = 4 : 6. Die Säure enthält darin 1 At. Wasser als Basis, und das übrige als Krystallwasser. Es sind keine Versuche angestellt worden, um zu bestimmen, ob das letztere daraus abgeschieden werden kann in einer Temperatur, bei welcher die Säure das erstere nicht verliert.

Liebig hat auf den Grund einer ihm eigenthümlichen Theorie, nach welcher es Säuren, sogenannte polybasische Säuren giebt, von denen 1 At. mehrere Atome Basis zur Sättigung erfordert, und gestützt auf Versuche mit cyanurensauren Salzen, die einer gewissen höheren Temperatur ausgesetzt wurden, wobei aus ihnen Wasser ausgetrieben werden konnte, das nach der oben angeführten Vorstellung von der Zusammensetzung der Cyanurensäure eine wasserfreie Verbindung sein würde, den Schluss gezogen, dass die Cyanurensäure eine dreibasische Säure sei, zusammengesetzt aus 3 Aequivalenten Cyan und 3 Atomen Sauerstoff =  $Cy^3 O^3$ , dass ferner das, was hier als wasserfreie



Säure angeführt wurde,  $= C^6 N^6 O^3 + 3H$ , und die wasserhaltige krystallisirte Säure  $= Cy^3 O^3 + 5H$  sei. Wird das Kalisalz, worin die Säure sechsmal so viel Sauerstoff enthält als die Basis, stark erhitzt, so geht nach Liebig's Versuchen 1 Atom Wasser weg, und der Rückstand ist  $= K + Cy^3 O^3 + 2H$ . Behandelt man dagegen das Kalisalz, worin die Säure nur dreimal so viel Sauerstoff als die Base enthält, auf dieselbe Weise, so gehen 2 Atome Wasser weg und  $2K + Cy^3 O^3 + H$  bleibt zurück. In dem ersten Falle machen 2 Atome Wasser und 1 Atom Kali, und in dem letztern 1 Atom Wasser und 2 Atome Kali die 3 Atome Basis aus, wodurch die Säure gesättigt wäre. Eine Verbindung von  $3K + Cy^3 O^3$  konnte jedoch nicht dargestellt werden, wiewohl man denken sollte, dass wenn diese Ansicht richtig wäre, das Kali, die stärkste von allen Basen, auch das letzte Atom Wasser auszutreiben im Stande sein müsste, besonders da dieses die schwächste von allen Basen ist. Liebig hat dabei auch nicht die Natur des Rückstandes untersucht, welcher nach dem Wasserverluste durch Erhitzung dieser Salze zurückbleibt; es ist nämlich wahrscheinlich, dass diese Abscheidung des Wassers in einer höhern Temperatur von derselben Natur sei, wie bei den Doppelsalzen der Tartrylsäure mit Antimonoxyd, und es kann dabei ferner der Fall stattfinden, dass entweder das primitive Salz wiederhergestellt wird, wenn Wasser hinzukommt, oder auch dass es dabei ein verändertes Salz wird. Darüber ist nichts ausgemittelt. Liebig fand ferner, dass wenn man eine Lösung von cyanurensaurem Ammoniumoxyd mit vielem kaustischen Ammoniak vermischt, die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, und dann das dadurch niedergeschlagene cyanurensaure Silberoxyd mit der ammoniakalischen Flüssigkeit kocht, ein unlösliches Silberoxydsalz erhalten wird, welches keinen Wasserstoff mehr enthält, sondern welches aus 3 Atomen Silberoxyd besteht, verbunden mit 1 Atom  $Cy^3 O^3$ . Aber dasselbe kann eben so wohl 3 Atome cyansaures Silberoxyd sein, und Liebig hat nicht gezeigt, dass daraus die Cyanurensäure wieder hergestellt werden kann. Diese Frage muss also als his jetzt unerledigt angesehen werden.

Liebig hat eine andere Säure beschrieben, welche erhalten wird, wenn man Mellan (ein aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetztes Radical, welches ich bei der Mellan-

wasserstoffsäure beschreiben werde). mit Salpetersäure kocht, bis es sich darin aufgelöst hat, wobei sie sich wechselseitig zersetzen. Beim Erkalten schießt dann aus der sauren Flüssigkeit eine Säure an, welche Liebig *Cyanylsäure* genannt hat, und welche dieselbe Zusammensetzung und Sättigungscapacität, in krystallisirter Form auch denselben Wassergehalt hat, wie die Cyanurensäure, aber in Wasser leichter löslich sein soll, als diese. Aber dieser Unterschied verschwindet, wenn man die Säure entweder in concentrirter Schwefelsäure auflöst und daraus wieder durch Wasser ausfällt, oder wenn man sie in Alkali auflöst und daraus durch eine Säure niederschlägt. Es scheint also kein Grund vorhanden zu sein, sie als eine besondere Modification der Cyanurensäure zu betrachten.

Was das Cyanuren betrifft, das problematische Radical dieser Säure, so läßt sich darüber nicht eher etwas sagen, als bis die Natur der Säure selbst vollständiger erforscht ist.

Ich habe bereits angeführt, dass die wasserhaltige Cyansäure einige Grade über 0° sich unter Entwicklung von Wärme in einen weissen, festen, indifferenten Körper verwandelt, den Wöhler und Liebig *unlösliche Cyanursäure* genannt haben. Sie bildet entweder ein weisses Pulver oder eine zusammenhängende, weisse Masse mit erdigem Bruch. Ausser dadurch, dass man die überdestillirte wasserhaltige Cyansäure sich von selbst in diese Substanz verwandeln lässt, kann sie ohne vorhergehende Destillation erhalten werden, indem man gleiche Theile cyansaures Kali und krystallisirte Oxalsäure unter gelindem Erwärmen zusammenreibt. Es entsteht dadurch momentan wasserhaltige Cyansäure, an dem Geruch erkennbar, und die anfänglich breiige Masse erstarrt alsdann. Kochendes Wasser zieht nachher oxalsaures Kali aus und lässt die unlösliche Cyanursäure zurück. Man erhält sie auch, wiewohl in geringerer Menge, durch Zersetzung cyansaurer Salze mit concentrirter Salzsäure.

Dieser Körper verhält sich gegen andere ganz indifferent, und wenn er sich mit ihnen verbindet, so geschieht es nach vorhergegangener Umsetzung seiner Bestandtheile, indem er sich entweder in wasserhaltige Cyansäure oder Cyanurensäure oder in ein Gemenge von beiden verwandelt. Bei der trocknen Destillation wird er, gleich der Cyanurensäure, in wasser-

haltige Cyansäure umgeändert. Er ist unlöslich in Wasser, in Salpetersäure und in Salzsäure; von Königswasser wird er nicht verändert; allein von Schwefelsäure wird er in kohlen-saures Ammoniak verwandelt, dessen Ammoniak bei der Schwefelsäure bleibt, während die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Von kaustischem Kali wird er ziemlich leicht aufgelöst. Die Lösung enthält hauptsächlich cyanurensaures, aber auch etwas cyansaures Kali, welches letztere sich beim Abdampfen, unter Ammoniak-Entwicklung, in kohlen-saures Salz umändert.

Wie die Cyanurensäure besteht dieser Körper aus einer gleichen Atomen-Anzahl von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff; die absolute Anzahl der Elemente ist aber noch unbekannt. Wenn er derselbe Körper ist, der in dem Harnstoff den Paaring des Ammoniaks ausmacht, so besteht er aus  $C^2H^2N^2 + 2O$ , und sein Atomgewicht wäre dann = 539,76. Neuerlich hat es Liebig für wahrscheinlich gehalten, dass er aus  $NH + \ddot{E}$  zusammengesetzt, das heißt, dass er ein Oxalimid sei; er nennt ihn aber *Cyamelid*.

### 3. Euchronsäure und Paramid.

Diese Körper sind Producte der Metamorphose des melithsauren Ammoniaks und sind von Wöhler entdeckt worden. Um sie hervorzubringen, erhält man das fein geriebene Salz, auf einer Porzellanschale dünn ausgebreitet, am besten im Oelbade, mehrere Stunden lang unter häufigem Umrühren in einer Temperatur von höchstens  $+150^\circ$ , oder so lange, als es noch nach Ammoniak riecht, welches schon bei  $100^\circ$  weg-zugehen anfängt. Uebersteigt die Temperatur  $160^\circ$ , so entstehen secundäre Producte, die das Resultat verwirren; war sie zu niedrig, so bleibt viel Salz unverändert. Nach beendigter Zersetzung ist es in ein blass-gelbliches Pulver umgeändert. Mit Wasser erwärmt es sich, wird weiß und wird dadurch in zweierlei Substanzen zerlegt, in einen weißen Körper, der ungelöst bleibt, und in ein Ammoniaksalz, welches sich auflöst. Ersteres ist das *Paramid*, letzteres ist *euchronsaures Ammoniak*. Man bringt die Masse auf ein Filtrum, lässt die Lösung abfließen und wäscht dann das Paramid so lange mit Wasser aus, bis das durchgehende nicht mehr sauer reagirt. Es ist hierzu sehr langes Waschen erforderlich, und zwar mit kaltem

Wasser, weil durch heisses das Paramid, wenn auch nur sehr langsam, verändert wird. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne verdunstet, wobei das Ammoniaksalz in Gestalt einer weissen, kaum krystallinischen Masse zurückbleibt.

*Paramid*, vorläufig so genannt, weil es ein amidartiger Körper zu sein schien, bildet im trocknen Zustande eine weisse, ziemlich hart zusammengebackene, amorphe Masse. An der Luft wird es allmähig gelblich durch Einwirkung von Ammoniak. Es ist vollkommen geschmack- und geruchlos. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und selbst in einem Gemische von dieser und Chlorwasserstoffsäure. Von heisser Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser wird es daraus wieder unverändert gefällt. Bei 200° verändert es sich nicht, es verliert kein Wasser. Beim stärkern Erhitzen verkohlt es sich, entwickelt Cyanammonium und bildet ein Sublimat, welches theils tief blaugrün und halb geschmolzen ist, theils aus schwefelgelben, sehr bitter schmeckenden Krystallnadeln besteht, die noch nicht näher untersucht sind.

Mit vielem Wasser Tage lang gekocht, löst sich das Paramid nach und nach auf. Die Auflösung ist sauer und hinterlässt nach dem Verdunsten ein neu gebildetes Ammoniaksalz. Diese Umwandlung geht mit der grössten Leichtigkeit vor sich, wenn man Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 200° in einem zugeschmolzenen starken Glasrohre auf das Paramid wirken lässt. Man erhält eine sehr saure Lösung, die nichts Anderes enthält, als zweifach-mellithsaureres Ammoniumoxyd.

Kaustische Kalilösung bewirkt, unter Entwicklung von Ammoniak, dieselbe Verwandlung, indessen nicht augenblicklich, sondern das Paramid verbindet sich anfangs unverändert mit dem Kali, es verändert beim Uebergiessen mit Kali oder Ammoniak sogleich sein Ansehen, wird voluminös und löst sich dann bei Zusatz von Wasser auf. Säuren schlagen es wieder unverändert daraus nieder. Lässt man aber die Lösung eine Zeit lang stehen, so geschieht es nicht mehr, sie entwickelt Ammoniak, und enthält dann euchronsaureres Salz, das später in mellithsaureres Salz übergeht. Beim Erhitzen erfolgt dies sogleich.

Die Analysen dieses Körpers, verglichen mit seinem Verhalten zu Wasser bei 200°, haben zu dem Resultat geführt, dass er nach der Formel  $C^3H^2N^2O^4$  zusammengesetzt

ist und 1190,48 Atomgewicht hat. Hiernach enthält es in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . . .	50,48
Wasserstoff . . . .	1,04
Stickstoff . . . .	14,87
Sauerstoff . . . .	33,61
	<hr/>
	100,00

Es ist offenbar eine Säure, aber von so veränderlicher Zusammensetzung, dass unter dem Einfluss von Wasser und Basen seine Elemente sich mit Leichtigkeit in Ammoniak und in Euchronsäure oder Mellithsäure umsetzen. Es bleibt noch zu entscheiden übrig, ob es Wasser als solches enthält oder nicht, ob es also vielleicht  $C^3N^2O^3 + H$  ist. Bei seiner Umwandlung in zweifach-mellithsaurer Ammoniak durch Wasser von  $200^\circ$ , treten zu seiner Zusammensetzung die Elemente von 2 At. Wasser und bilden damit 1 Aequiv. Ammoniak und 2 At. Mellithsäure.

*Euchronsäure.* Der Name ist abgeleitet von *ευχροος*, von schöner Farbe, in Bezug auf ihre charakteristische Reaction. Sie ist in dem auf die oben angegebene Art dargestellten Ammoniaksalz enthalten, dessen Menge gegen die des Paramids um so größer ausfällt, je niedriger die Temperatur ist, bei der das mellithsaure Ammoniak zersetzt wird. Um die Säure zu isoliren, löst man das Ammoniaksalz in der kleinsten nöthigen Menge siedenden Wassers auf und vermischt diese Lösung noch heiss mit Salzsäure oder Salpetersäure. Beim Erkalten scheidet sich die Euchronsäure in Gestalt eines weissen Krystallpulvers ab und nach dem völligen Erkalten bleibt nur sehr wenig aufgelöst. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedend heissem Wasser.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr niedrigen, geschoben vierseitigen Prismen, die häufig eigenthümlich zu Zwillingen verwachsen sind. Sie ist sehr schwer löslich, schmeckt schwach säuerlich, reagirt aber stark sauer. In der Wärme verlieren die Krystalle 10,49 Proc. oder 2 At. Wasser und werden undurchsichtig, ohne zu zerfallen. Zuweilen erhält man sie in gelblichen und größeren Krystallen; aber dann enthält sie Ammoniak. Die verwitterte Säure lässt sich ohne Veränderung bis wenigstens  $280^\circ$  erhitzen. Weiter erhitzt, schmilzt sie un-

ter Kochen und Zersetzung, indem sich dieselben Producte bilden, die das Paramid giebt. In ihrer Auflösung in Wasser wird sie bei der Siedhitze nur sehr langsam verändert; indessen findet man in der Mutterlauge, woraus sie krystallisirt ist, stets eine kleine Menge eines Ammoniaksalzes. Erhitzt man aber Euchronsäure mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis zu 200°, so verwandelt sie sich, unter Assimilation der Elemente von Wasser, vollständig in saures mellithsaurer Ammoniak. — Von Salzsäure oder Salpetersäure erleidet sie keine Veränderung. Mit den Basen bildet sie gelbe Salze; wird sie aber mit einem Ueberschuss von Alkalilösung erhitzt, so geht sie unter Entwicklung von Ammoniak in Mellithsäure über.

Am ausgezeichneten ist das Verhalten der Euchronsäure zu Zink. Sie wird dadurch in einen tief blauen Körper umgeändert, der sich aus der aufgelösten Säure auf das Zink niederschlägt, und zwar ohne Wasserstoffgas-Entwicklung. Setzt man das blanke Metall in die Auflösung der Säure, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so intensiv, dass sich die geringste Spur von Euchronsäure zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht vom Metall ab, auch nicht, wenn man es in eine im Sieden befindliche Lösung stellt. In diesem Falle wird er nach und nach so intensiv blau, dass er schwarz aussieht, jedoch mit einem deutlichen Schein in's Rothe, wie Indigo. Durch Eintauchen des Zinks in verdünnte Salzsäure löst er sich ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet er eine schwarze Masse, die kein Zink enthält. Beim gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird er augenblicklich durch und durch weiß und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt. In kaustischen Alkalien löst er sich mit der prachtvollsten und intensivsten Purpurfarbe auf. Aber in dieser Auflösung ist er in Berührung mit der Luft so leicht veränderlich, dass die Flüssigkeit sogleich anfängt, sich von der Oberfläche an zu entfärben, und dass es hinreicht, sie zu bewegen oder auszugießen, um sie vollkommen farblos zu machen. In Verbindung mit Eisen entsteht dieser Körper, wenn man eine Lösung von Euchronsäure mit aufgelöstem Eisenchlorür vermischt und dann ein Alkali hinzufügt. Es entsteht dann ein volumi-

nöser, tief veilchenblauer Niederchlag von großer Schönheit der Farbe, der aber an der Luft sehr rasch die braune Farbe des Eisenoxydhydrats annimmt. Auch durch den galvanischen Strom entsteht er am negativen Pol in der Auflösung von Euchronsäure in einem Alkali.

Die Zusammensetzung dieses blauen Körpers konnte bis jetzt wegen der Seltenheit des Materials nicht ausgemittelt werden. Es ist kaum zu zweifeln, dass er entsteht durch Hinzufügung von Wasserstoff zur Zusammensetzung der Euchronsäure.

Zieht man die Bildungsweise der Euchronsäure und ihr Verhalten zu Wasser bei 200° in Betracht, so sind die Resultate der davon gemachten Analysen nur mit der Zusammensetzung =  $C^{12}H^2N^2O^7$  in Einklang zu bringen. Hiernach besteht sie in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff . . . .	50,33
Wasserstoff . . . .	0,69
Stickstoff . . . .	9,88
Sauerstoff . . . .	39,10
	<hr/>
	100,00

Atomgewicht = 1790,96. Die verwiterte Säure ist dann =  $H + C^{12}H^2N^2O^7$ , die krystallisirte enthält außerdem noch 2 At. Wasser. Bei ihrer Verwandlung in saures mellithsaures Ammoniak bildet 1 At. Euchronsäure mit 2 At. Wasser 1 Aequiv. Ammoniak und 3 At. Mellithsäure. Die krystallisirte Säure enthält also schon die Elemente in derselben Quantität wie 1 Aeq. Ammoniak und 3 At. Mellithsäure.

Indessen herrschen, nach Wöhler's Ansicht, über die wahre Zusammensetzung der Euchronsäure noch ähnliche Zweifel, wie über die der Cyanurensäure, die erst durch weitere Untersuchungen ihrer Salze beseitigt werden können. Namentlich hatte es den Anschein, als ob durch ihre Vereinigung mit Silberoxyd ihr ganzer Wasserstoffgehalt in Form von Wasser ausgeschieden werden könne, und dass an dessen Stelle 2 At. Silberoxyd träten, demzufolge also die wasserfreie Säure =  $C^{12}N^2O^6$ , die wasserhaltige =  $H^2 + C^{12}N^2O^6$  wäre. Sie könne dann vielleicht, wie er meint, als eine gepaarte Mellithsäure betrachtet werden, =  $2C^4O^3 + C^4N^2$ , bestehend nämlich aus 2 At. Mellithsäure gepaart mit einem Kohlensückstoff aus 4 At.

Kohlenstoff und 2 At. Stickstoff zusammengesetzt, was auch erklären würde, warum sie, wie es scheint, stets 2 At. Basis annimmt. Das Paramid aber ( $= C^8 H^2 N^2 O^4$ ) wäre  $= C^4 O^3 + C^4 N$ , enthielte also denselben Paarling mit der halben Menge Melithsäure verbunden, und außerdem 1 At. Wasser. Fügt man zur Zusammensetzung dieses Paarlings 4 At. Wasser, so hat man melithsaures Ammoniumoxyd.

## WASSERSTOFFSÄUREN.

Die Verbindungen der Salzbilder mit Wasserstoff werden *Wasserstoffsäuren* genannt. Die Wasserstoffsäuren der einfachen Salzbilder haben die größte äußere Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsäuren, ihre Lösungen in Wasser schmecken scharf sauer, sie röthen Lackmuspapier und vereinigen sich mit Salzbasen zu neutralen Salzen, welche denen, die Sauerstoffsäuren mit denselben Basen bilden, so ähnlich sind, dass man sie sehr lange Zeit für Sauerstoffsäuren hielt. Aber bei dieser Sättigung mit einer Basis findet der Unterschied statt, dass sich der Wasserstoff der Wasserstoffsäure mit dem Sauerstoff der Base zu Wasser vereinigt, während der Salzbilder mit dem Radical der Base zu einem Salze zusammentritt, welches also keinen Sauerstoff enthält. Wir theilen sie, gleichwie die Sauerstoffsäuren, in Wasserstoffsäuren mit *einfachen* und in Wasserstoffsäuren mit *zusammengesetzten Salzbildern*. Die ersteren umfassen die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods und Fluors, und die letzteren die des Cyans, Mellans, Rhodans und Xanthans.

Die Frage, ob eine Wasserstoffsäure, wenn sie sich mit einer Sauerstoffbasis vereinigt, mit dem Oxyd in Verbindung tritt, ohne sich mit diesem zu zersetzen, war lange unentschieden. Viele Chemiker vertheidigten die Ansicht, dass keine wechselseitige Zersetzung stattfinde, sondern dass das Salz aus einem Oxyd und einer Wasserstoffsäure bestehe, und dass erst dann, wenn Wärme auf die feste Verbindung einwirke, Wasser gebildet werde, welches sich verflüchtige und das Radical der Base mit dem Salzbilder verbunden zurückbleibe. Dies liefs sich jedoch nur für die Salze annehmen, welche Krystallwasser enthalten, das durch Wärme ausgetrieben werden kann,



und vom dem man, wenn es nur 1 At. auf jedes Atom Salz betrug, annahm, dass es aus dem Wasserstoff der Säure und aus dem Sauerstoff der Base gebildet sei, oder, betrug es mehrere Atome, so erklärte man, dass eines von diesen Wasseratomen auf dieselbe Weise entstanden sei. Aber diese Ansicht wird dadurch bestritten, dass viele von diesen Salzen sich nicht mit Krystallwasser vereinigen, wie z. B. die von Kalium, Natrium, Blei u. s. w. Vermischt man eine etwas concentrirte Auflösung von Natron (Natriumoxyd) mit einer starken Chlorwasserstoffsäure, so dauert es nicht lange und es fangen kleine Krystalle sich abzuscheiden an, welche Chlornatrium (Kochsalz) sind und welche weder Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten. Das Wasser, welches bei der Bildung derselben aus dem Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff des Natrons entsteht, ist in der Flüssigkeit zurückgeblieben. Lässt man in einer Glasglocke, die gasförmige Chlorwasserstoffsäure enthält und mit Quecksilber gesperrt ist, eine kleine Quantität wasserfreien Bleioxyds aufsteigen, so wird das Gas absorbirt, und auf der Innenseite der Glocke zeigt sich Feuchtigkeit, entstanden durch das neu gebildete Wasser; welches sich mit einem Theil des Gases der Säure gesättigt hat, während sich das Bleioxyd in Chlorblei verwandelt. Leitet man gasförmige Chlorwasserstoffsäure in ein Glasrohr, das eine Strecke weit mit Bleioxyd gefüllt ist, so wird das Bleioxyd durch die Vereinigung mit dem Gase warm, und es destillirt Wasser davon ab, welches sich an den kälteren Theilen des Rohrs condensirt. Tropft man flüssige Chlorwasserstoffsäure in eine concentrirte Lösung von essigsauerm Bleioxyd, so schlägt sich Chlorblei nieder, welches eben so wenig Wasserstoff und Sauerstoff enthält, wie das, woraus sich Wasser abscheidet, wenn die gasförmige Säure von Bleioxyd eingesogen wird.

Die Vertheidiger der Existenz von wasserstoffsäuren Oxydsalzen nahmen gegen diese Beweise ihre Zuflucht zu der Ansicht, dass diese Art von Verbindungen immer gebildet würden, wenn das Salz eines Salzbilders (ein Haloidsalz) in Wasser aufgelöst werde, wobei man natürlicherweise nicht sehen kann, was vorgeht. Aber wenn sich bei der Auflösung des Chlornatriums in Wasser das Natrium desselben mit Sauerstoff und das Chlor mit Wasserstoff vereinigte, so müsste Wärme frei werden; statt dessen entsteht doch Kälte, ganz so, wie

wenn ein fester Körper, der kein Wasser chemisch bindet, in Wasser aufgelöst wird und aus der festen in die flüssige Form übergeht. — Außerdem hat man einen andern schönen Versuch, welcher darlegt, dass die Lösungen keine wasserstoffsaure Oxyde enthalten. Eine Lösung von Goldchlorid in Wasser, welche nach dieser Ansicht chlorwasserstoffsaures Goldoxyd enthalten müsste, verändert beim Vermischen mit Bromwasserstoffsäure sogleich ihre Farbe, welche tiefer rothgelb wird, wie sie dem Goldbromid angehört, und destillirt man dann die Flüssigkeit in einer Retorte bis auf einen geringen Rückstand, so geht Chlorwasserstoffsäure mit dem Wasser über. Das Vereinigungsstreben der Chlorwasserstoffsäure überwiegt um so viel das der Bromwasserstoffsäure, dass, wenn es sich hier um ihre Austreibung aus einem Oxyd durch die letztere handelte, dieses nicht zu Bewirken sein würde. Ist dagegen hier nur eine Verbindung des Goldes mit Chlor und des Broms mit Wasserstoff vorhanden, so muss sich der stärkste Salzbildner mit dem stark elektropositiven Wasserstoff, und der schwächere mit dem schwach elektropositiven Golde vereinigen, und gerade dies ist es, was hier stattfindet. Diese Frage ist also mit völliger Sicherheit als entschieden zu betrachten.

Die Wasserstoffsäuren bilden sowohl saure als auch basische Salze. Die ersteren sind jedoch seltener. Sie bestehen aus einer Verbindung zwischen einem Haloidsalze und der unzersetzten Wasserstoffsäure, die durch Erhitzung unverändert daraus ausgetrieben werden kann. Dagegen sind ihre basischen Salze allgemeiner. Der gröfsere Theil der in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Basen kann sie hervorbringen. Sie sind Verbindungen von dem Oxyd des Radicals mit dem Haloidsalz desselben. Sie bilden auch, gleich den Sauerstoffsäuren, Doppelsalze. In der Halurgie werde ich Gelegenheit haben, über alles dieses ausführlicher zu reden.

Solche bestimmte Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Wasser, wie bei den Sauerstoffsäuren, giebt es nicht. Inzwischen vereinigen sie sich mit Wasser unter Wärme-Entwicklung; so bewirkt z. B. die concentrirte Fluorwasserstoffsäure, wenn man sie in Wasser tropft, ein Zischen, wie durch ein heifses Eisen. Diese Verbindungen haben dann eine ähnliche Natur wie die, wenn sich ein Haloidsalz mit dem Oxyd des Radicals vereinigt, d. h. sie bilden eine Verbindung des

Oxyds vom Wasserstoff mit der Haloidverbindung desselben.

Schwefel, Selen und Tellur bilden mit Wasserstoff ebenfalls Verbindungen, welche Eigenschaften von Säuren besitzen, die wir aber nicht zu den Wasserstoffsäuren zählen, weil sie sich, gleichwie sich das Wasser mit Oxyden verbindet, mit den stärkeren Basen, welche von diesen Basenbildern mit den metallischen Radicalen der Alkalien und der alkalischen Erden hervorgebracht werden, zu wirklichen Salzen vereinigen. Daher nennen wir sie nicht Schwefelwasserstoffsäure, Selenwasserstoffsäure und Tellurwasserstoffsäure, sondern Wasserstoffsulfid, Wasserstoffselenid und Wasserstofftellurid.

## Wasserstoffsäuren mit einfachem Radical.

### 1. Chlorwasserstoffsäure.

Diese unter dem Trivialnamen *Salzsäure* von Alters her bekannte Säure hatte diesen Namen vom Kochsalze erhalten, durch dessen Zersetzung mit Schwefelsäure man sie gewann.

Die Chlorwasserstoffsäure kommt in der Natur nur unter den Producten vulkanischer Thätigkeit frei vor, wo sie eine der luftförmigen Materien ist, welche aus der Mündung der Vulkane ausgetrieben werden. Sie kommt auch bisweilen frei in Wasseransammlungen vulkanischer Gegenden vor.

Das Kochsalz besteht aus Chlor und dem Metalle Natrium; wenn es mit wasserhaltiger Schwefelsäure übergossen wird, so verbindet sich das Natrium mit dem Sauerstoff des Wassers zu dem Alkali Natron, und mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron, während sich Wasserstoff und Chlor im Entstehungszustande zu Chlorwasserstoffsäure verbinden.

Die Chlorwasserstoffsäure ist an und für sich gasförmig, gehört aber zu den coërcibelen Gasen. Zu ihrer Bereitung in Gasform wendet man eine tubulirte Retorte an, in die man Kochsalz schüttet, welches am besten vorher geschmolzen und nach dem Erkalten in grobe Stücke von der Größe einer Haselnuss zerschlagen worden ist. In den Tubulus der Retorte setzt man ein Sicherheitsrohr (S. den Art. Sicherheitsrohr im letzten Theile) wie in Fig. 1, Taf. II., ein, durch welches concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen auf das Kochsalz eingegossen wird. Der Retortenhals ist mittelst eines Kaut-

schuckrohrs mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, um das Gas vollkommener auszutrocknen, was jedoch, wenn man geschmolzenes Kochsalz und völlig concentrirte Schwefelsäure anwendet, sehr wohl zu entbehren ist. Zuletzt wird das Gas durch ein auf gewöhnliche Weise gebogenes Glasrohr in einen Quecksilberapparat geleitet, worin es über Quecksilber in einer mit Quecksilber gefüllten und umgekehrten Flasche oder Glocke aufgefangen wird. Anfänglich kommt die atmosphärische Luft der Retorte. Ob diese entfernt sei, prüft man auf die Weise, dass man eine fast gefüllte Flasche mit dem Finger verschließt und sie umgekehrt in Wasser senkt, worauf nach Entfernung des Fingers das Gas der Säure sogleich vom dem Wasser absorbirt wird und die Luft übrig bleibt. Findet man bei diesen Proben, dass keine Luft mehr übrig bleibt, so sammelt man das Gas für die Anwendung auf. Bei diesen Versuchen muss der aufsteigende Theil des Sicherheitsrohrs länger sein, als in gewöhnlichen Fällen, weil man bei der Aufsammlung in dem Quecksilber einen Gegendruck auf das Ende des Gasleitungsrohrs hat, welcher zur Ueberwindung eine hohe Säule von Schwefelsäure erfordert. Ist das Rohr zu kurz, so füllt es sich mit der Säure bis an den Rand, ohne dass etwas davon in den Apparat gelangt, und kommt etwas hinein, so dass die Gasentwicklung beginnt, so wird die Säure durch das Gas herausgeworfen, welches nun seinen Weg durch das Sicherheitsrohr nimmt.

Das Chlorwasserstoffsäuregas ist farblos. Es hat einen scharfen und erstickend sauren Geruch, und raucht stark an der Luft, was davon herrührt, dass es in der Luft Wassergas condensirt, und sich damit in eine fein zertheilte wässrige Chlorwasserstoffsäure verwandelt, welche dann den sichtbaren Rauch bildet. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,2546. Es besteht aus 1 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. Chlorgas, verbunden ohne Condensation zu 2 Vol. gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Es enthält dem Gewichte nach:

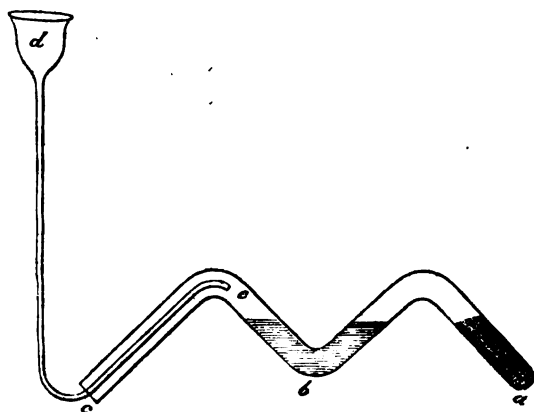
	Procente.	Aequivalente.
Wasserstoff . . . . .	2,24	1
Chlor . . . . .	97,76	1

Sein Aequivalentgewicht ist 455,132 =  $H^2 Cl^2$  oder HCl.

Das Chlorwasserstoffsäuregas wird durch Kohle, selbst in der strengsten Hitze, nicht zersetzt, dagegen wird es von deu-

enigen Metallen zersetzt, welche das Wasser zersetzen, und diese verbinden sich mit dem Chlor und hinterlassen Wasserstoffgas, welches die Hälfte vom Volumen des sauren Gases beträgt. Die Metalloxyde zersetzen es auf die Weise, dass sich das Chlor mit dem Metalle, und der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser verbindet, welches, wenn der Versuch bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, von dem Chlormetalle abdestillirt. Die am stärksten basischen Oxyde bringen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, durch die Zersetzung des Chlorwasserstoffsäuregases, einen hohen Grad von Hitze hervor. Bringt man z. B. wasserfreie reine Baryterde in Chlorwasserstoffsäuregas, so verwandelt sie sich unter Feuererscheinung in Chlorbarium, und es condensirt sich Wasser auf der innern Fläche des Glasgefäßes. — Ohne die Gegenwart eines Körpers, womit sich das Chlor verbinden kann, lässt das Gas nicht seinen Wasserstoff fahren, und wenn man Chlorwasserstoffsäuregas mit Sauerstoffgas vermischt und durch das Gemisch elektrische Funken leitet, so entsteht wohl etwas Wasser und freies Chlor, aber die Zersetzung geht, nach Henry's Versuchen, nicht über  $\frac{1}{35}$  vom Volumen des Gases.

Dieses Gas lässt sich bei 18 Atmosphären Druck und  $+10^{\circ}$  Temperatur zu einem Liquidum condensiren. Humphry Davy, der zuerst diese Entdeckung machte, stellte den Versuch so an, dass er eine starke, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre so in eine Ebene bog, dass daran drei fast rechte Winkel gebildet wurden, wie die beistehende Figur zeigt. Durch



das offene Ende schüttete er dann grobes Pulver von Salmiak (Chlorammonium) hinein, so dass es sich in dem zugeschmolzenen Ende *a* sammelte. Dann wurde das Rohr in horizontale Stellung und mit dem mittel-

sten Winkel nach unten gebracht, und concentrirte Schwefelsäure so eingegossen, dass sie die halbe Höhe der Schenkel anfüllte, die den Winkel  $b$  bilden. Dies geschah mittels eines Trichters,  $dce$ , mit langer, enger, in der Mitte aufwärts gebogener Röhre, der so eingeführt wurde, wie die Figur zeigt, so dass er bis in den Schenkel bei  $e$  reichte. Nach dem Einfüllen der Säure wurde das Rohr des Trichters mit der Vorsicht wieder herausgezogen, dass der herabsteigende Schenkel  $ee$  nicht mit Schwefelsäure beschmutzt wurde. Dann wurde das Rohr an dem Ende  $c$  zugeschmolzen, ohne dass es in seiner Stellung verrückt wurde. Nachdem dieses geschehen und das zugeschmolzene Ende erkaltet war, wurde das Rohr so geneigt, dass die Schwefelsäure langsam in das Ende  $a$  floss. Dadurch entwickelte sich Chlorwasserstoffsäure in Gasform, die sich, wenn das Ende  $c$  abgekühlt wurde, durch den Druck welchen das sich ferner entwickelnde Gas ausübte, darin zu einem Liquidum condensirte. Davy erhielt dieses Liquidum gelb, aber Neumann hat gezeigt, dass es aus geglühtem Kochsalz, welches keine organische Stoffe mehr enthält, und aus wohl ausgekochter Schwefelsäure, farblos erhalten wird.

Das Chlorwasserstoffsäuregas wird mit einer solchen Begierde vom Wasser verschluckt, dass sich ein mit diesem Gase gefülltes Gefäß, welches unter Wasser geöffnet wird, mit derselben Hefigkeit mit Wasser füllt, als wenn es luftleer gewesen wäre. Es ist dies ein schöner Versuch, welcher am besten auf die Art gelingt, dass man z. B. eine etwas starke Flasche, nachdem sie über Quecksilber mit Gas fast angefüllt worden ist, mit dem Finger verschließt, und dann mit der Oeffnung nach unten in ein Gefäß mit Wasser bringt, in welchem sie unter der Oberfläche desselben geöffnet wird.

Das mit Chlorwasserstoffsäuregas gesättigte Wasser bildet die sogenannte concentrirte Salzsäure. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft einen starken, weissen Dampf ausstößt, einen stechenden, sauren Geruch und einen ätzend sauren Geschmack hat. Wird die Temperatur des Wassers bei oder nahe bei  $0^{\circ}$  erhalten, und dasselbe bei dieser Temperatur mit dem sauren Gase gesättigt, so kann das spec. Gewicht der Säure bis zu 1,2109 erhalten werden, und sie enthält dann ihr 480faches Volumen Gas. Bei der gewöhnlichen Tempera-

ur der Luft gesättigt, wird ihr spec. Gewicht 1,192. Die Flüssigkeit enthält dann 0,383 ihres Gewichts absorbiertes Chlorwasserstoffsäuregas.

Diese Lösung der Chlorwasserstoffsäure in Wasser ist das bei chemischen Untersuchungen am allgemeinsten angewandte Reagens und wird in den Laboratorien der Chemiker in grosser Menge verbraucht. Für eine grosse Anzahl von Fällen ist es nothwendig, diese Säure absolut rein zu haben. Diese vollkommen reine Säure muss jeder Chemiker sich selbst bereiten, wenn er anders von ihrer Reinheit versichert sein will. Die Fabrik-Praeparate, auch wenn sie als absolut rein ausgegeben werden, können dies doch selten vollkommen sein.

Gregory hat eine Methode angegeben, nach welcher diese reine Säure mit Leichtigkeit in Quantitäten von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Pfund erhalten wird. In einen Glaskolben mit engem Halse, 4 Fig. 19, Taf. I, dessen Grösse sich nach der Quantität von Salzsäure, die man bereiten will, richtet, bringt man 4 Theile Kochsalz und gießt darauf 5 Theile Schwefelsäure, die vorher mit so viel Wasser verdünnt worden und dann erkaltet ist, dass sie ein specifisches Gewicht von 1,60 hat. Die Schwefelsäure muss vorher von Salpetersäure und Stickoxyd befreit worden sein. Das Kochsalz muss geglüht und am besten geschmolzen sein, und nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen werden, so dass sie eben noch in den Kolben einzubringen sind, weil sonst beim Eingiessen der Säure ein heftiges Aufschäumen entsteht, wodurch viel Gas verloren geht, und das Liquidum leicht übersteigt. In die Oeffnung des Kolbens wird ein guter Kork eingesetzt, durch welchen ein Glasrohr geht, so gebogen, wie dies *BCD* in der Figur vorstellt. An dem obern Theil des abwärtssteigenden Schenkels ist eine etwas grosse Kugel *C* ausgeblasen. Beide Enden des Rohrs sind, wie die Figur zeigt, schief abgesprengt, aus einem Grunde, der schon bei der Bereitung des Chlorgases angeführt wurde. Der Kolben wird dann auf einem Sandbade bis zum gelinden Sieden erhitzt und der längere Schenkel des Ableitungsrohrs in eine Flasche geführt, die 2 Theile reines Wasser enthält und auf einem Untersatz steht, welcher beliebig erhöht und erniedrigt werden kann. Die Flasche wird in ein anderes Gefäss gesetzt, welches kaltes Wasser enthält, das während der Operation entweder durch

eingelegtes Eis von Zeit zu Zeit abgekühlt, oder mit neuem kälteren Wasser vertauscht wird, so dass das Wasser in der Flasche sich während der Operation nicht über  $+ 15^{\circ}$  erwärmt. Die Oeffnung des längern Schenkels wird nur so tief in das Wasser der Flasche eingeführt, dass sie gerade durch dasselbe geschlossen ist. Während des Siedens entwickelt sich Salzsäuregas aus der Flasche, welches von dem Wasser absorbirt wird, wodurch sich dieses erwärmt und an Volum zunimmt, daher die Flasche von Zeit zu Zeit erniedrigt werden muss, so dass die Oeffnung stets nur bis in die Oberfläche der Flüssigkeit reicht. Wenn bei der Operation der Kolben durch einen Luftzug abgekühlt wird, so geschieht es leicht, dass die Flüssigkeit aus der Flasche eingesogen wird und in dem Rohr hinaufsteigt. Die Kugel C dient nun dazu einen so grossen Theil davon aufzunehmen, dass die Oeffnung des Rohrs frei wird und Luft einsaugt, ehe irgend ein Theil von der Flüssigkeit in den Kolben eingesogen werden konnte. Die Grösse der Kugel muss sich nach der Weite der Flasche richten. Ich habe es zweckmäfsig gefunden, zwei oder drei  $\frac{1}{8}$  Zoll von einander entfernte Kugeln anzuwenden, weil sie weniger zerbrechlich sind als eine gröfsere Kugel. Dieser Uebelstand, welcher insbesondere leicht am Ende der Operation stattfindet, kann auch dadurch vermieden werden, dass man in dem Korke ein Sicherheitsrohr anbringt. Da aber dieser dann mit zwei Löchern durchbohrt ist, nämlich mit einem für das Sicherheits- und mit einem für das Ableitungsrohr, so ist es schwierig, ihn so zu bekommen, dass er vollkommen dicht hält. — Das mit der Säure verbundene Wasser wird in dem Mafse schwerer, als es mehr Säure aufnimmt, so dass das Wasser in der Flasche zunächst am Boden gesättigt wird. Wenn dann die Flüssigkeit in der Flasche auch nach oben hin gesättigt worden ist, so steigt das Gas in Blasen auf und es zeigt sich an der Mündung der Flasche ein weifser Rauch. Dann nimmt man die Flasche weg und setzt an ihre Stelle eine andere, die ebenfalls 2 Theile Wasser enthält. Ungefähr eine Stunde nach der Umwechslung der Flasche giebt der Kolben kein Gas mehr, sondern nur Dämpfe von einer schwachen, d. h. mit viel Wasser vereinigten Salzsäure, so dass es sich nicht der Mühe lohnt, sie aufzusammeln.

In der ersten Flasche hat man dann eine flüssige Salz-



säure, deren spec. Gewicht, wenn die Flasche auswendig mit Eis abgekühlt erhalten worden war, = 1,21 ist, sonst je nachdem sich das Wasser mehr oder weniger erwärmt hatte, = 1,19 bis 1,20 ist. Die Säure in der zweiten Flasche hat selten über 1,10 spec. Gewicht. Sie kann, wenn man will, bei einer neuen Operation stärker gesättigt werden, aber sie ist so, wie man sie erhielt, in zahlreichen Fällen anwendbar.

Die fremden Metalle, welche die Schwefelsäure begleiten, z. B. Arsenik und Zinn, und welche, wenn die Entwicklung durch concentrirte Schwefelsäure geschieht, der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure in Gestalt von flüchtigen Chlorverbindungen folgen, bleiben nun in dem Wasser aufgelöst zurück, womit die Schwefelsäure vor der Operation verdünnt worden war.

Gewöhnlich wird die Salzsäure mehr im Großen auf folgende Weise bereitet: Man bedient sich dazu eines Apparats, wie er auf Taf. II., Fig. 1. abgebildet ist. In die Retorte bringt man zuerst das Kochsalz, und durch die Tubulirung wird dann concentrirte Schwefelsäure eingegossen. Man bedient sich in diesem Falle gern einer sogenannten Sicherheitsröhre, durch welche die Säure in kleinen Antheilen allmähig zugegossen wird, und wodurch, obgleich die Säure frei einlaufen kann, doch dem sich entwickelnden Chlorwasserstoffsäuregas der Ausgang versperrt wird. Auf 100 Theile Kochsalz werden 84 Theile Schwefelsäure von 1,85 erfordert. So wie die Säure mit dem Kochsalze in Berührung kommt, entsteht eine Gasentwicklung mit Aufblähen der Masse, welche unbedingt aus der Retorte übersteigen würde, wenn man alle Säure auf einmal zusetzte. Die Retorte wird an eine Vorlage anlutirt, welche ebenfalls tubulirt und mit einer Ableitungsröhre versehen ist, welche in eine, zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllte Flasche geht. Mit der Vorlage bezweckt man, alles das, was zufälliger Weise übergehen könnte, so wie die weniger reine iquide Säure, welche gewöhnlich gegen das Ende der Operation überdestillirt, aufzufangen. Die Retorte wird auf einer Sandkapelle erhitzt; aber man fängt nicht eher an, Feuer darunter zu machen, als bis alle Schwefelsäure zugesetzt worden ist. Dabei ist es zuweilen der Fall, besonders im Winter, wo das Laboratorium kalt ist, dass sich, wenn man nach dem Aufgießen der Säure bis den folgenden Tag wartet, ehe man

Feuer unter die Retorte legt, die Vorlage und das Ableitungsröhr dünn mit einer Krystallisation überziehen, welche der auf den Fensterscheiben im Winter ähnlich, aber hier wasserhaltiges Zinnchlorid ist, herrührend von einem Zinngehalt der Schwefelsäure.

Da die Retorte bei dieser Operation gewöhnlich verloren geht, und tubulirte Retorten an vielen Orten sowohl theuer als schwer zu bekommen sind, so gebraucht man zu diesem Zwecke mit gleichem Vortheil entweder runde Glasbouteillen von passender Größe, oder steinerne Krüge, in welche das Kochsalz eingeschüttet wird. In die Oeffnung des Gefäßes steckt man einen passenden Pfropf von Holz, durch welchen zwei Röhren gehen, nämlich die vorher erwähnte Sicherheitsröhre, und eine nicht allzu dünne Röhre, zur Ableitung des Gases. Der Pfropf kann im Nothfall von Kork sein, welcher dann zwar von der Säure zerstört wird, aber dennoch vollkommen schließt, wenn die Operation nicht allzulange dauert, oder mit Leichtigkeit durch einen andern ersetzt werden kann, wenn er durchgefressen wird. Am besten ist es aber, hierzu Pfropfe von Speckstein anzuwenden. Die Fugen werden mit einem Lutum aus Thon und Leinölfirniß (S. Art. Kitt im letzten Theile) dicht gemacht. Die Ableitungsröhre aus der Bouteille oder dem Krüge geht durch einen luftdicht in eine tubulirte Vorlage gesteckten Kork, welche dann sehr klein sein kann, und statt welcher man sich auch einer Flasche mit so weiter Oeffnung bedienen kann, dass die Ableitungsröhre für das Gas in denselben Kork gesteckt werden kann. Da hier die Wirkung der Säure auf den Kork nicht durch Wärme unterstützt wird, so hält derselbe in der Vorlage gewöhnlich während der Operation vollkommen dicht. Fig. 8, Taf. II. stellt einen solchen Apparat vor. *A* ist eine gewöhnliche grüne Bouteille, von ungefähr 200 bis 300 Cubikzoll Inhalt; *BB* ein auf einen Ofen passendes Gefäß (ein Sandbad), in welches die Bouteille gestellt und worin sie mit Sand umgeben wird; *C* die Sicherheitsröhre; *D* die Gasleitungsröhre, welche, gleich der vorhergehenden, luftdicht durch den durchlöchernten Pfropf von Holz gesteckt ist; *E* eine kleine tubulirte Vorlage zum Auffangen der überdestillirenden Flüssigkeit; *F* eine gekrümmte Röhre, welche durch den Kork im Tubus der Vorlage gesteckt ist, und das Gas in die zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flasche *H* leitet; *I* ein Unter-

tz zum Tragen der Vorlage. Nachdem die Ableitungsröhre den Kork befestigt ist, umgibt man das aus dem Kork hervorstehende Ende G derselben mit einem Platindrahte, den man so umbiegt, dass er gleichsam eine in die Vorlage reichende Verlängerung der Röhre bildet; hiermit wird bezweckt, dass die gewöhnlich gelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich zu Ende der Operation in der Röhre zu verdichten anfängt, in die Vorlage zurückfließe; denn ohne diese Vorrichtung würde sie durch den Gasstrom beständig vorwärts und bis in die Flasche getrieben, die reine Säure in dieser also verunreinigt werden.

Ehemals bereitete man diese Säure meistens auf die Weise, dass die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und die Chlorwasserstoffsäure in flüssiger Gestalt aus der Retorte in die Vorlage überdestillirt wurde. Es war dabei gewöhnlich nothwendig, die Säure noch einmal umzudestilliren, um sie rein zu erhalten. Aber auf die oben beschriebene Art wird die Säure in Gasgestalt entwickelt, und es geht nur Chlorwasserstoffgas durch die Ableitungsröhre aus der Vorlage in das Wasser der Flasche zur Aufnahme der Säure bestimmten Flasche. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, und würde endlich, wenn man sie nicht künstlich abkühlte, so heiß werden, dass dadurch die Absorption des Gases in bedeutendem Grade erschwert würde. Deshalb stellt man diese Flasche in ein anderes Gefäß, welches mit kaltem Wasser gefüllt ist, das man entweder oft erneuert, oder, wenn es die Gelegenheit zulässt, mit Eis oder Schnee abkühlt. Das im Anfang kommende Gas geht durch das Wasser hindurch, wenn die Röhre, wie es aber nicht nöthig ist, bis auf den Boden der Flasche reicht, und die Blasen unterlassen einen schwachen Rauch, wenn sie auf der Oberfläche zerspringen. Dies ist bloß atmosphärische Luft aus dem Gefäße, welche mit schon zu Dunst condensirtem Chlorwasserstoffsäuren Gase vermischt ist. Die Menge der Luft vermindert sich bald, die aufsteigenden Blasen werden immer kleiner und verschwinden endlich ganz. Das mit Heftigkeit ausströmende Gas wird dann mit einem klingenden Laute absorhirt, welcher durch das Zusammenschlagen der Flüssigkeit beim Verschwinden des Gases verursacht wird, und zugleich sieht man eine schwere Flüssigkeit in dicken Streifen unaufhörlich von der Mündung der Röhre herunter

nach dem Boden der Flasche fließen. Wegen dieses Umstandes braucht man, wie schon erwähnt wurde, die Leitungs- röhre nicht tief in das Wasser einzusenken, sondern dieselbe nur die Oberfläche des Wassers berühren zu lassen, denn dieses wird immer zuerst an dem Boden, und zuletzt erst an der Oberfläche gesättigt. Je weniger die Röhre in das Wasser taucht, um so leichter ist es, den Apparat dicht zu erhalten, aus leicht einzusehenden Gründen. Wenn das Gas anfängt, nicht mehr absorbirt zu werden, so vertauscht man die Flasche mit einer andern, mit frischem Wasser gefüllten Flasche.

Das Kochsalz und die Schwefelsäure, welche man anwendet, sind selten so absolut frei von Feuchtigkeit, dass sich nicht etwas Wasser vorfinde, welches zur Erzeugung des Chlorwasserstoffgases nicht nöthig ist. Gegen das Ende der Operation destillirt dieses Wasser über, und die Gefäße füllen sich dabei mit Wasserdämpfen, welche sich bei der geringsten Abkühlung des Apparats condensiren, und dadurch einen luftleeren Raum verursachen, zu dessen Ausfüllung die äußere Luft die Säure durch die Ableitungsröhre in die Vorlage pressen würde. Um dem zuvorzukommen, ist die Sicherheitsröhre so eingerichtet, dass die Luft auf diesem Wege mit Leichtigkeit eindringen, aber das Chlorwasserstoffsäuregas durch denselben nicht entweichen kann. 1 Theil Kochsalz giebt so viel saures Gas, als 1 Th. Wasser sättigt, dessen Gewicht dabei zu 1,42 vermehrt wird. Die mit Chlorwasserstoffgas vollkommen gesättigte Säure kocht bei jeder Temperatur über derjenigen, bei welcher sie gesättigt worden ist; aber eine Säure von 1,19 spec. Gewicht kocht, nach Dalton's Versuchen, in Destillationsgefäßen erst bei  $+ 60^{\circ}$ , wobei sich ihr Gehalt an Chlorwasserstoffgas beständig vermindert, während sich allmählig der Kochpunkt bis zu  $+ 110^{\circ}$  erhöht, worauf die Flüssigkeit unverändert, und ohne weiter vom sauren Gase etwas abzugeben, überdestillirt. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit ist dann 1,094. Kocht man ein Chlorwasserstoffsäure haltendes Wasser von einem geringern spec. Gewichte, so entweicht das meiste Wasser, bis dass sich die Säure so concentrirt hat, dass ihr spec. Gewicht 1,094 geworden ist, worauf sie unverändert überdestillirt.

Folgende Tabelle, von Edm. Davy, zeigt die verschie-

ene Concentration der Säure bei verschiedenem specifischen Gewichte:

Spec. Gewicht.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,00
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Das Gas der Chlorwasserstoffsäure wird nicht von concentrirter Schwefelsäure absorbirt, dagegen wird es von wasserfreier Schwefelsäure aufgenommen, die damit ein farbloses Liquidum bildet, welches in der Luft raucht und das Gas wieder ausstößt, in dem Maße, wie es Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt.

Die concentrirte Chlorwasserstoffsäure verhält sich zu organischen Materien gerade so wie die Schwefelsäure; sie schwärzt dieselben und zerstört ihre Zusammensetzung, aber sie übt diese zerstörende Wirkung weniger auf thierische als auf vegetabilische Materien aus. In verdünntem Zustande ist sie unwirksam; tropft man aber einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf Leinen oder Baumwolle, und lässt man die Säure durch Verdampfen sich concentriren, so wird die angefeuchtete Stelle mürbe und zerfällt. Die wässrige Säure hat bisweilen eine gelbe Farbe. Die gewöhnlichste Ursache davon ist etwas zersetzte organische Substanz, z. B. Lutum, Kork, oder eine andere zur Zusammensetzung des Apparats benutzte Materie. Bei der im Handel vorkommenden Säure, welche gegenwärtig in außerordentlicher Menge als Nebenproduct bei der Fabrikation der Soda gewonnen wird, rührt diese Farbe hauptsächlich von Eisen her. Bisweilen auch setzt die Säure, nachdem sie einige Tage gestanden hat, ein rothes Pulver ab,

welches Selen ist, und von einem Selen-Gehalte der Schwefelsäure herrührt. In keinem von diesen Fällen kann diese Säure als Reagens zu Untersuchungen angewandt werden, wenn sie auch zu technischem Behufe ganz brauchbar ist. In Allgemeinen darf Salzsäure zu chemischen Versuchen nicht angewandt werden, bevor man sie nicht auf ihre Reinheit geprüft hat. 1. Man verdunstet einige Tropfen Säure auf einem Uhrglase im Wasserbade; dabei muss sie sich ohne Rückstand verflüchtigen. 2. Man verdünnt eine kleine Portion Säure mit gleich viel Wasser, leitet dann in dieselbe Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung, und verschließt die Flasche. Die reine Säure erhält dadurch eine geringe weisse Opalisirung von Schwefel, der durch den Einfluss der Luft abgeschieden wird. Enthält aber die Säure Zinn, Selen oder Arsenik, so entsteht ein gelber Niederschlag. 3. Man tropft Chlorbarium in die verdünnte Säure; sie darf dadurch nicht getrübt werden, sonst enthält sie Schwefelsäure. 4. Man vermischt ein wenig von der Säure mit einigen Tropfen von einer Lösung oder mit ein paar kleinen Krystallen von Zinnchlorür. Eine gelbe oder bräunliche Trübung, welche dadurch nach einer Weile entsteht, zeigt schweflige Säure an. Die Trübung ist Schwefelzinn. Enthielt die Säure Arsenik, so ist sie bräunlich und sie enthält dann auch Schwefelarsenik. 5. Man löst schwefelarsenres Eisenoxydul in ein wenig von der Säure auf, welche zu diesem Zweck nicht verdünnt wird; ist Salpetersäure darin enthalten, so wird die Lösung braun.

Nach Versuchen von Millon hat es einige Wahrscheinlichkeit, dass eine Verbindung des Wasserstoffs mit der doppelten Quantität Chlor existirt. Sie soll erhalten werden, wenn man concentrirte Salzsäure bei 0° mit Chlorgas sättigt, wobei sich dann nicht die gewöhnlichen Krystalle bilden. Bei einigen Graden über 0° geht das Chlor wieder gasförmig und unter Brausen weg. Millon bereitet sie aus concentrirter Salzsäure und braunem Bleisuperoxyd, die er bei oder unter 0° vermischt, wodurch sich Chlorblei bildete, aber eher kein Chlorgas entwickelt wurde, als bis sich die Temperatur der Flüssigkeit erhöhte.

Ich habe erwähnt, dass die Chlorwasserstoffsäure eine der am meisten in der Chemie angewandten Reagentien ist. Ihre Anwendung in Künsten und Gewerben ist ebenfalls sehr

gedehnt, weshalb eine genaue Kenntniss der Natur dieser Säure für den praktischen Chemiker von grösserer Nothwendigkeit ist, als die vieler anderen Säuren.

**Königswasser.** Wird die Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure vermischt, so verändert sich, sobald man erwärmt, das Ansehen der Flüssigkeit, die Farblosigkeit geht in Gelb über, und sie nimmt, wenn die Säuren concentrirt waren, einen Geruch nach Chlor und salpetriger Säure an. Dieses Gemisch hat den technischen Namen Königswasser, *Aqua regis* oder *regia* erhalten, aus dem Grunde, weil es das beste Auflösungsmittel für das Gold ist, welches von den älteren Chemikern der König der Metalle genannt wurde. Man erhält es am besten, wenn 2 Theile Salzsäure mit 1 Th. Scheidewasser vermischt werden; öfters bereitet man es auch aus Salzsäure, an welcher man Salpeter auflöst, oder aus Scheidewasser, in welchem man Kochsalz auflöst. Die Eigenschaft dieses Gemisches, Metalle besser aufzulösen, als es jede der Säuren für sich thun würde, erklärt sich daraus, dass sich in der Flüssigkeit auf Kosten der Salpetersäure Chlor bildet, indem diese vom Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu salpetriger Säure reducirt wird, und die gelbe Farbe rührt sowohl von dieser als von Chlor her, welche beide eine gelbe Farbe besitzen. Die Zersetzung geht indessen nicht weiter, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt wird, wo dann die Zersetzung so lange vor sich geht, bis eine der Säuren zersetzt ist. Wird ein Metall in Königswasser gebracht, so nimmt es Chlor auf, löst sich in der Flüssigkeit auf, und die Operation dauert so lange, bis alles Metall in Chlormetall verwandelt, oder eine der Säuren zersetzt ist. Der Fortgang der Operation beruht dann darauf, dass sich die Flüssigkeit nie mit freiem Chlor sättigen kann, weil dieses von dem Metalle weggenommen wird. In der Wärme geht diese Auflösung schneller vor sich als in der Kälte; wendet man aber das Königswasser zu concentrirt an, so kann man leicht viel Chlor verlieren, wenn man Wärme anbringt. Bei der Auflösung eines Metalls in Königswasser wird Stickoxydgas entwickelt, und man könnte deshalb auf die Vermuthung kommen, dass der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure bis zu Stickoxyd reducire; aber Humphry Davy hat durch Ver-

suche gezeigt, dass einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und salpetriger Säure die Eigenschaften des Königswassers ganz mangeln. Die Entwicklung von Stickoxydgas rührt folglich von der freiwilligen Zersetzung der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxydgas her, deren ich bei dieser Säure erwähnte. Das Königswasser wird allgemein zur Auflösung von Gold, Platin und Schwefelmetallen, und zur Oxydation des Schwefels zu Säure, und in mehreren ähnlichen Fällen benutzt.

## 2. Bromwasserstoffsäure.

Die Angaben von Balard, dem Entdecker der Bromwasserstoffsäure, sind die einzigen, welche man bis jetzt über diese Säure besitzt. Sie ist gasförmig, aber vermuthlich coërcibel gleich dem Chlorwasserstoffgas.

Brom und Wasserstoff vereinigen sich nur schwierig mit einander. Das Sonnenlicht trägt nichts zu ihrer Vereinigung bei, allein bei einer erhöhten Temperatur verbinden sie sich wiewohl langsam. Das Brom scheidet das Jod, den Schwefel und den Phosphor aus ihren Verbindungen mit Wasserstoff aus, und bildet Bromwasserstoffsäure; es kann auch den Wasserstoff vom Sauerstoff nehmen, wenn man ein Gemenge von Bromgas und Wassergas durch ein glühendes Porzellanrohr leitet, wodurch ein Gemenge von Bromgas, Bromwasserstoffsäuregas, Sauerstoffgas und Wassergas erhalten wird. Schüttelt man dann die Flüssigkeit mit Quecksilber, so absorbirt dieses das Brom und das Wasser ist sauer von Bromwasserstoffsäure.

Die gasförmige Bromwasserstoffsäure kann man nicht als Bromkalium oder Bromnatrium mit concentrirter Schwefelsäure bereiten, weil sie dabei mit sehr viel Bromgas und schwefligsaurem Gas gemengt erhalten wird, dadurch entstanden, dass sich das alkalische Metall einem Theil nach viel mehr auf Kosten der Schwefelsäure, als auf Kosten des Wassers oxydirt, wodurch die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt und Brom frei wird. Aber mit wasserhaltiger Phosphorsäure kann sie aus diesen Salzen erhalten werden.

Die beste Methode besteht darin, dass man Brom und Phosphor unter einer kleinen Menge Wassers mit einander in



berührung bringt; es bildet sich dann Phosphor-Bromür- oder Bromid, welches sich mit Wasser zersetzt, unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäuregas, welches man über Quecksilber auffängt oder von Wasser absorbiren lässt, gerade so wie es von der Chlorwasserstoffsäure angegeben ist. Millon hat vorgeschlagen, hierbei grobes Pulver von Bromkalium oder Bromnatrium anzuwenden, indem diese zugleich durch die gebildete Phosphorsäure zersetzt werden, wodurch die Quantität des entwickelten Bromwasserstoffsäuregases in demselben Verhältnisse grösser wird.

Das Bromwasserstoffsäuregas ist farblos und bildet an der Luft einen dicken Rauch. Es riecht wie Chlorwasserstoffsäuregas. Sein spec. Gew. ist 2,731. Für sich oder mit Sauerstoffgas gemengt, durch eine glühende Röhre geleitet, verändert es sich nicht. Zu den Metallen und ihren Oxyden verhält es sich ganz wie das Chlorwasserstoffsäuregas. Chlor scheidet das Brom daraus ab, und verwandelt sich in Chlorwasserstoffsäure. Das Bromwasserstoffsäuregas wird augenblicklich vom Wasser absorbirt, welches, wenn es damit gesättigt ist, rauchend wird.

Die so erhaltene, flüssige Bromwasserstoffsäure hat ein grösseres spec. Gew. als die Chlorwasserstoffsäure. Sie ist farblos, sehr sauer, und erhält sich in der Luft ohne Veränderung; sie löst Brom in grösserer Menge auf, als Wasser für sich, und wird dadurch dunkelroth. Ob diese Auflösung eine proportionirte Verbindung zwischen Wasserstoff und einer grössern Menge Brom, oder eine blosse Auflösung sei, ist nicht ausgemacht. Bei der Destillation verflüchtigt sich das Brom, und der grösste Theil der Bromwasserstoffsäure bleibt in der Retorte. Von Salpetersäure wird diese Säure zersetzt; es wird etwas Brom frei, und es bildet sich ein Königswasser, welches Gold und Platin auflöst.

Die Zusammensetzung der Bromwasserstoffsäure ist analog der der Chlorwasserstoffsäure. Sie besteht aus gleichen Volumen ihrer Elemente, ohne Verdichtung mit einander verbunden, so dass, wenn man das Gas mittelst Kaliums zersetzt, sich Bromkalium bildet und ein halbes Vol. Wasserstoffgas zurückbleibt.

In 100 Th. besteht die Bromwasserstoffsäure aus:

	Procente.	Atome.
Wasserstoff . . . . .	1,27 . . . . .	1
Brom . . . . .	98,73 . . . . .	1

Ihr Aequivalentgewicht ist =  $990,787 = \text{HBr}$ .

Die Bromwasserstoffsäure kann sich mit *Phosphorwasserstoff* verbinden. Man erhält die Verbindung in kleinen würfelförmigen Krystallen auf der innern Seite der Glasglocke angeschossen, wenn man die beiden Gase über Quecksilber miteinander mengt. In großen, theils klaren, theils undurchsichtigen Würfeln erhält man sie auf folgende Weise: In Phosphorwasserstoffgas, welches in einer Glasglocke über Quecksilber enthalten ist, lässt man ein wenig Bromkiesel aufsteigen. So lange kein Wasser zugegen ist, wirken sie nicht auf einander; das Gas verliert nur seine Selbstentzündlichkeit, wenn es selbstentzündliches war. Wird aber ein Tropfen Wasser hinzugesetzt, so entsteht Kieselsäure und Bromwasserstoffsäure, welche sich allmählig in Gasform entwickelt, und wodurch die Vereinigung langsamer vor sich geht und die Krystalle sich besser ausbilden können. Wenn der erste Tropfen Wasser zersetzt ist, lässt man noch einen zweiten hinzu, und ist der Bromkiesel ganz zersetzt, so lässt man das übrig gebliebene Phosphorwasserstoffgas auf die Weise aus der Glocke, dass man dieselbe in das Quecksilber einsenkt und das Gas Blase für Blase herauslässt, ohne welche Vorsicht sich das Gas in der Glocke, und zugleich auch die neugebildete Verbindung entzünden könnte.

Diese Art von Verbindung, welche die Chlorwasserstoffsäure nicht eingeht, wohl aber die Jodwasserstoffsäure, ist zuerst bei der letztern von Dulong, und später bei der Bromwasserstoffsäure von Serullas entdeckt worden. Sie hat einige Analogie mit den Ammoniumsätzen, und ist so zusammengesetzt, dass, wenn man jedes Atom Phosphor durch ein At. Stickstoff ersetzt, Brom- oder Jod-Ammonium entsteht. Auch findet hierbei der bemerkenswerthe Umstand statt, dass sowohl diese letzteren, als jene Phosphorwasserstoff-Verbindungen in Würfeln krystallisiren.

Der bromwasserstoffsäure Phosphorwasserstoff kann, so lange er sich in einer nicht sauerstoffgashaltigen Gasart befindet, von einer Stelle des Gefäßes zur andern sublimirt wer-

m. In der Luft erhitzt, entzünden sich die Krystalle und verbrennen. Sie ziehen Feuchtigkeit an und zersetzen sich in Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas; in verschlossenen Gefäßen lassen sie sich aufbewahren. Mit Wasser übergossen, zersetzen sie sich so rasch, dass das Gas mit Aufbrausen entweicht und flüssige Bromwasserstoffsäure zurückbleibt. Diese Verbindung besteht aus 1 Aequiv. Bromwasserstoffsäure und 1 Aeq. Phosphorwasserstoff,  $\text{P}^3 + \text{BrH}$ , und enthält in 100 Theilen 69,75 Th. Bromwasserstoffsäure und 30,25 Th. Phosphorwasserstoff. Ist sie dem Ammonium analog zusammengesetzt, so wird ihre Formel =  $\text{PH}^4 + \text{Br}$ .

### 3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure kommt nicht frei in der Natur vor, und sie kann auch nicht mit Vortheil dadurch bereitet werden, dass ein Jodmetall, z. B. Jodnatrium, mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt wird, weil die Jodwasserstoffsäure durch die Schwefelsäure zersetzt wird, wobei sich Wasser und schweflige Säure bilden, während Jod in freier Gestalt abgeschieden wird.

Man hat mehrere Arten, die Jodwasserstoffsäure zu bereiten, je nachdem man sie in Gasgestalt, oder, mit Wasser verbunden, in flüssiger Gestalt zu erhalten wünscht. Gasförmig wird sie auf folgende Weise erhalten: In einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, oder in einem schmalen Glaskolben vermischt man 9 Th. Jod mit 1 Th. Phosphor, und bedeckt darauf das Gemenge mit einer Lage von Glaspulver. Das Gemenge wird hierauf erwärmt, bis die Verbindung vor sich gegangen ist, und nachdem sich das Glas wieder abgekühlt hat, feuchtet man das Glaspulver mit Wasser an, versieht die Oeffnung des Kolbens mit einem Kautschuckrohr, welches luftdicht um dieselbe gebunden und in dessen anderes Ende das Gasleitungsrohr befestigt wird. Ohne Verlust kann man keinen Kork anwenden, weil derselbe viel Jodwasserstoffsäure einsaugt, wodurch er sich in eine schwarze, weiche, erdige Masse verwandelt. Sobald der Jodphosphor vom Wasser berührt wird, bildet sich phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure, welche, da das Wasser nicht zu ihrer

Condensation hinreicht, in Gasgestalt entweicht. Wendet man statt des Glaspulvers Jodnatrium an, so bekommt man nach Millon auch Jodwasserstoffsäure aus dem im Salze enthaltenen Jod, während phosphorsaures Natron gebildet wird. Es kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, weil dieses sehr schnell Jod daraus aufnimmt und freies Wasserstoffgas zurücklässt; noch weniger kann es über Wasser gesammelt werden, weil es von diesem rasch condensirt wird. Man muss es deshalb durch eine lange Röhre, welche bis auf den Boden einer stehenden Flasche reicht, in diese hineinführen, und darauf achten, bis sich die Flasche mit so viel Gas gefüllt hat, dass es oben heraus entweicht, worauf man die Flasche mit einer andern vertauscht, gerade so, wie ich es beim Chlor beschrieben habe. Anfangs entwickelt sich das Gas ohne Anwendung von Wärme, später muss aber die Entwicklung durch eine gelinde erhöhte Temperatur unterstützt werden.

Die leichteste Methode, Jodwasserstoffsäuregas zu bereiten, soll nach F. d'Arcet darin bestehen, dass man unphosphorige Säure, die so concentrirt ist, dass sie beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas entwickelt, in einem passenden Gasentwicklungsapparat mit ihrem gleichen Gewicht Jod vermischt, und das Gemenge gelinde erhitzt. Die Entwicklung des sauren Gases geschieht rasch und gleichförmig. Man kann es in diesem Falle über Quecksilber aufsammeln, weil sich das Gefäß zu rasch füllt, als dass das Gas Zeit hätte, auf das Quecksilber zu wirken. Die zurückbleibende Phosphorsäure ist weiss, und scheint die, weiter unten beschriebene Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoffsäure zu enthalten.

Das Jodwasserstoffsäuregas gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorwasserstoffsäuregas. Es ist farblos, raucht an der Luft, riecht sauer und erstickend, und wird in grosser Menge von Wasser absorbirt. Sein spec. Gewicht ist 4,443, nach Gay-Lussac's Wägung, und es besteht aus gleichen Volumen Jodgas und Wasserstoffgas, welche sich bei der Verbindung nicht condensirt haben. Hiernach wird das berechnete spec. Gewicht 4,3849. Wird dieses Gas für sich erhitzt, so wird es bei der Glühhitze einem Theile nach in Wasserstoffgas und Jodgas zersetzt; wenn es aber mit Sauerstoffgas ge-

ngt ist, so verwandelt es sich vollkommen in Wasser und d. Alle oxydirte Körper, welche mit keiner ausgezeichneten Affinität den Sauerstoff festhalten, z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure, Eisenoxydsalze u. a. m., führen den Wasserstoff und scheiden Jod ab. Wird es mit Sauerstoffgas gemengt, so entsteht Chlorwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Jod. Die Metalle nehmen Jod daraus auf, und hinterlassen das halbe Volumen Wasserstoffgas. Die Metalloxyde bilden Wasser und Jodmetalle. Es ist noch unbekannt, ob dieses Gas durch Druck flüssig gemacht werden kann.

Wässrige Jodwasserstoffsäure erhält man, entweder wenn Wasser mit dem, auf die eben beschriebene Weise bereiteten Sauerstoffgas gesättigt, oder wenn Jod mit Wasser angerührt und hierdurch ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, während man die Flüssigkeit beständig umrührt. Es verbindet sich hierbei das Jod mit dem Wasserstoff, und der Schwefel wird ausgeschieden. Man setzt die Operation so lange fort, bis die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Schwefelwasserstoffgas enthält, worauf man sie zur Verjagung dieses Ueberschusses erhitzt, dann filtrirt und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Bei dieser Operation muss die Masse deshalb beständig umgerührt werden, weil sonst der ausgefällte Schwefel mit dem noch nicht in Säure verwandelten Jod zusammenbackt, welches dann vom Schwefel so umschlossen wird, dass es nicht mehr mit dem Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommen kann. Man wurde hierdurch irrigerweise veranlasst, diesen gefällten Schwefel als eine Verbindung von Schwefel mit Jod und Wasserstoff zu betrachten. Man kann auch fein vertheiltes Jodblei in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzen und die geklärte Säure nachher abgießen, die man dann rasch aufkocht, um daraus den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben.

Die Jodwasserstoffsäure wird vom Wasser eben so heftig wie die Chlorwasserstoffsäure verschluckt, aber erstere wird in weit größerer Menge davon aufgenommen. Die gesättigte Flüssigkeit ist farblos und rauchend, und dem Geschmack und Geruch nach der rauchenden Chlorwasserstoffsäure gleich. Wird sie erhitzt, so entweicht, nach Gay-Lussac, Gas, bis das spec. Gewicht der übrigbleibenden Säure 1,70 wird. Ihr

Kochpunkt fällt dann zwischen  $+ 125^{\circ}$  und  $+ 128^{\circ}$ . Wird wässrige Jodwasserstoffsäure in Berührung mit der Luft gelassen, so färbt sie sich nach und nach gelb, braun und endlich ganz dunkelbraun. Diese Veränderung wird dadurch bewirkt, dass sich der Wasserstoff allmählig auf Kosten der Luft oxydirt, bis endlich nur die Hälfte desselben in Verbindung mit dem ganzen Jodgehalt übrig bleibt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Jod bis zur Sättigung in wässriger Jodwasserstoffsäure auflöst.

Die Jodwasserstoffsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Wasserstoff . . .	0,784 . . .	1
Jod . . . . .	99,216 . . .	1

Aequivalentgewicht = 1591,98 = HI. Die braune Verbindung besteht aus 0,394 Wasserstoff und 99,606 Jod, und ihr Aequivalentgewicht ist 3171,48 = HI<sup>2</sup>.

*Jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff.* Diese Verbindung kann durch Vermischung der beiden Gase über Quecksilber erhalten werden. Am vortheilhaftesten aber erhält man sie auf folgende, von Serullas angegebene Weise: In eine tubulirte Glasretorte legt man 60 Th. Jod und 15 Th. fein granulirten Phosphor, und vermengt sie innig mit grobem Glaspulver; alsdann setzt man 8 bis 9 Th. Wasser hinzu. Nachdem man den Tubus der Retorte verschlossen hat, fügt man vermittelst eines Korks an den Hals derselben ein weiteres Glasrohr, dessen anderes Ende mit einem Kork verschlossen wird, durch den eine abwärts gebogene Glasröhre gesteckt ist, deren Mündung in Wasser tauchen kann. Indem das Gemenge in der Retorte gelinde erhitzt wird, entsteht Jodwasserstoffsäure und unterphosphorige Säure. Diese wird in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt, welcher letztere sich mit der Jodwasserstoffsäure zu einem festen Körper verbindet, der sich in den oberen Theilen der Retorte sublimirt. Durch gelindes Erhitzen treibt man die Verbindung nicht allein aus der Retorte, sondern auch aus ihrem Hals, bis in das Glasrohr, worin sie sich in Gestalt einer harten Kruste ansetzt, die 12 bis 15 Theile wiegt. Die im Ueberschuss sich bildende Jodwasserstoffsäure entweicht durch die gekrümmte Röhre und wird vom Wasser aufgenommen. —

Die Bildung dieser überschüssigen Säure scheint zu zeigen, dass in der Vorschrift zur Bereitung dieser Verbindung die Quantität des Phosphors mit Vortheil vermehrt werden kann.

Die erhaltene salzartige Masse ist etwas gelblich, und damit sie rein und farblos werde, nochmals sublimirt werden. Am besten ist es, hierbei noch eine geringe Spur Wasser hinzuzusetzen, weil sie dadurch in größeren und regelmäßigeren Krystallen erhalten wird. Durch das Wasser wird zwar eine geringe Menge davon zersetzt unter Bildung von concentrirter Jodwasserstoffsäure; da aber diese weniger flüchtig ist, als das Salz, so sublimirt sich dieses, mit Zurücklassung der Säure, die sich nicht eher verflüchtigt, als bis die Temperatur bis zu  $+ 128^{\circ}$  gestiegen ist; das Salz aber sublimirt sich schon bei viel niedrigerer Temperatur. Es krystallirt in Würfeln, wie die Bromverbindung. Größere Krystalle sind von Gustav Rose untersucht worden; sie bestanden aus einem quadratischen Prisma, mit gerade abgestumpfter Oberfläche und mit Abstumpfungsf lächen, die zwei Quadrataeder ausweisen, eines der ersten und eines der zweiten Ordnung.

In Gasform mit Luft oder Sauerstoffgas gemengt, lässt sich diese Verbindung entzünden und verbrennt; für sich aber wird das Gas nicht zersetzt, selbst nicht, wenn es durch glühende Röhren von Glas oder Porzellan getrieben wird. Von Wasser und allen wasserhaltigen Flüssigkeiten wird die Verbindungersetzt; in der Flüssigkeit bleibt Jodwasserstoffsäure, und es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas in seiner nicht selbstentzündlichen Modification. Bringt man die Verbindung über Quecksilber in Ammoniakgas, so wird sie in Jodammonium und in Phosphorwasserstoffgas, von demselben Volumen wie das Ammoniakgas, verwandelt; aber dieses Phosphorwasserstoffgas ist nun das selbstentzündliche. Auch bei der Zersetzung durch liquides kaustisches Ammoniak, wird das entwickelte Gas selbstentzündlich. Sauerstoffgas, atmosphärische Luft, Kohlensäure-, Chlorwasserstoffsäure- und Schwefelwasserstoffgas sind bei gewöhnlicher Lufttemperatur ohne Wirkung darauf. Von liquiden concentrirten Säuren wird sie zersetzt. In Schwefelsäure entwickelt sie ein Gemenge von Schwefligsäure- und Schwefelwasserstoffgas, und in der Säure schlägt sich Schwefel, Phosphor und Jod nieder. Salpetersäure, Chlor-

säure, Bromsäure oder Jodsäure, auf die Verbindung getropft, zersetzen dieselbe unter Feuererscheinung. Von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird sie nicht angegriffen. Chlorsauer, bromsaurer und jodsaurer Kali entzündet dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Salpeter muss dazu erst erhitzt werden, eben so überchlorsaurer Kali. Metalloxydsalze werden davon in der Art verändert, dass zuerst die Jodwasserstoffsäure ihre Reaction äußert und Phosphorwasserstoff frei wird, wenn das Metallsalz in unzureichender Menge vorhanden war; oder es äußert auch das letztere Gas seine Wirkung auf den überschüssig vorhandenen Antheil des Salzes. Gepulvertes salpetersaurer Silberoxyd, auf das Salz gestreut, bildet, unter heftiger Zersetzung der Salpetersäure, Jodsilber und phosphorsaures Silberoxyd. Wird bloß Silberoxyd darauf gestreut, so entsteht Jodsilber, und es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, welches sich entzündet. Wird das Salz mit Quecksilberbromid vermischt, so entsteht eine Doppelzersetzung; man erhält Quecksilberjodid und bromwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff, jedoch gemengt mit unzersetztem jodwasserstoffsaurer Salze; zugleich wird etwas Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas abgeschieden. Mit Cyanverbindungen erhält man ein Jodür, Cyanwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas. — Von wasserfreien Alkohol wird das Salz ebenfalls zersetzt; es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas und es bildet sich Aethyljodür, welches aus der Flüssigkeit durch Wasser niederschlagen wird.

Diese Verbindung besteht aus 1 Aequiv. Jodwasserstoffsäure und 1 Aeq. Phosphorwasserstoff,  $\text{PH}_3 + \text{HI}$  oder  $\text{PH}_4 + \text{I}$ , und enthält in 100 Th.: Jodwasserstoffsäure 78,744 und Phosphorwasserstoff 21,256.

#### 4. Fluorwasserstoffsäure.

Die Fluorwasserstoffsäure, die gewöhnlich mit dem Trivialnamen Flusssäure benannt wird, kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor. Man bereitet sie aus dem Flussspath, einem Mineral, welches eine Verbindung von Fluor mit Calcium ist. Wiewohl schon 1670 Schwankhard in Nürnberg mittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas zu ätzen verstand, blieb doch die Ursache dieser Erscheinung ein ganzes Jahrhundert den Chemikern verborgen.



Scheele zeigte 1771, dass diese Eigenschaft, in Glas zu sitzen, von einer eigenen Säure herrühre, welche durch Schwefelsäure aus dem Flussspath entwickelt werde. Aber die Säure, welche Scheele unter dem Namen Flussspathsäure beschrieb, war nicht rein, sondern durch sehr viel Kieselsäure verunreinigt, wodurch viele Streitigkeiten über ihre wahre Natur entstanden, bis Wenzel im Jahre 1783 zeigte, dass die Flusssäure kieselfrei und rauchend erhalten werde, wenn sie in passenden Apparaten von Metall bereitet würde. Gay-Lussac und Thénard gaben im Jahre 1810 bestimmtere Vorschriften zur Bereitung der reinen Säure, und beschrieben ihre bis dahin fast unbekanntes Eigenschaften.

Man erhält concentrirte, wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, wenn ein ausgesuchter, kieselfreier und reiner Flussspath zu sehr feinem Pulver gerieben, und mit seinem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure vermischt wird, in einem Destillationsgefäße von Blei oder besser von Platin, versehen mit einer Vorlage von demselben Metall. Die Säure entwickelt sich nicht sogleich, sondern das Gemenge wird zähe und halbdurchsichtig, und wenn eine Gasentwicklung entsteht, so rührt diese von Fluorkieselgas her, durch die Gegenwart von Kieselsäure gebildet, und es wird hierdurch immer ein sogleich sich zeigendes Aufblähen der Masse und Entwicklung eines rauchenden Gases verursacht. Die Vorlage wird mit Schnee oder gestossenem Eis umgeben und die Retorte gelinde erwärmt. Man hört bald die Masse in's Kochen kommen und die Säure destillirt über, wobei etwas davon durch die Fuge der Vorlage wegwacht; dessenungeachtet aber darf man nicht lutiren, weil dadurch die Säure verunreinigt werden würde. Wenn alle Säure überdestillirt ist, so wird die Vorlage weggenommen, und die Säure in eine mit einem gut schließenden Pfropf versehene Flasche von Platin oder Gold gegossen, wobei man sich vor dem Einathmen der Dämpfe wohl zu hüten hat. In Ermangelung dieser theueren Verwahrungs-Gefäße kann man sich einer bleiernen Flasche bedienen, an welcher sich jedoch keine Zimnlöthung befinden darf, weil diese von der Säure sehr schnell aufgelöst wird.

War der Flussspath rein und frei von fremden Materien, so ist die Säure farblos und wasserklar. Aber sehr oft enthält der Flussspath fein eingesprengte Theilchen von Bleiglanz

(Schwefelblei), welcher das Wasser der Schwefelsäure zersetzt, und Schwefelwasserstoffgas und schwefligsaures Gas liefert; die Säure wird dann milchig und unklar von Schwefel, welcher sich jedoch bald absetzt.

Diese Gewinnung der Fluorwasserstoffsäure gründet sich darauf, dass das chemisch gebundene Wasser der Schwefelsäure zersetzt wird; der Sauerstoff desselben oxydirt das Calcium zu Kalkerde, welche mit der Schwefelsäure Gyps bildet, und der Wasserstoff bildet mit dem Fluor Fluorwasserstoffsäure.

Diese Säure raucht stark an der Luft und ist sehr flüchtig. Ihr Kochpunkt, welcher nicht mit Sicherheit bestimmt ist, liegt nicht bedeutend über  $+ 15^{\circ}$ , weshalb sie, da sie nur schwierig in diesem concentrirten Zustande aufzubewahren ist, gewiss nie so aufbewahrt werden darf. Sie wird bei  $- 20^{\circ}$  nicht fest. Eine ihrer ausgezeichneten Eigenschaften ist, das Glas anzufressen. Wenn man das Metallgefäß, worin die concentrirte Säure aufbewahrt ist, unter Glocken von Glas stellt, so findet man diese in Kurzem so angelaufen, dass sie ihre Durchsichtigkeit verloren haben. Tropft man einen Tropfen der Säure auf ein Glas, so erhitzt sie sich, geräth sogleich ins Kochen, verfliegt als dicker Rauch, und lässt die Stelle, auf welcher sie sich befand, ausgefressen und mit einem Pulver bedeckt, welches aus den Bestandtheilen der Säure und des Glases besteht. Alle diese Wirkungen rühren von der ausgezeichneten Verwandtschaft der Säure zur Kieselsäure her, in Berührung mit welcher sie die eigenthümliche gasförmige Verbindung bildet, welche ich später beschreiben werde. Aus diesem Grunde kann man sich keiner Glasgefäße bei Bereitung oder zur Aufbewahrung dieser Säure bedienen; denn die Gefäße werden davon zerfressen, und die erhaltene Säure enthält sehr viel Kieselsäure; und aus demselben Grunde konnte auch Scheele diese Säure nicht rein erhalten, denn er bediente sich zu ihrer Bereitung immer der Glasgefäße. — Mit Wasser verbindet sich die Fluorwasserstoffsäure mit gleicher Hefigkeit wie die Schwefelsäure, und lässt man die Säure tropfenweise in Wasser fallen, so verursacht jeder Tropfen ein Zischen, gleich einem eingetauchten glühenden Eisen.

Die mit Wasser vermischte Fluorwasserstoffsäure wird mit

**Vortheil** zu verschiedenem chemischen Behufe angewandt, und kann leichter aufbewahrt werden, weshalb man diese Säure lieber in dieser Form bereitet und anwendet. Zu diesem Zweck sucht man einen reinen Flusspath aus, von dem man mit aller Genauigkeit alle Theile fremder Mineralien trennt, welche daran sitzen können, worauf man ihn in einem Stahlmörser zu einem feinen Pulver zerreibt. Eine kleine Probe davon übergießt man in einem Platintiegel mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure und rührt diese mittelst eines Platinspatels damit durch. Verwandelt sie sich dadurch in eine durchscheinende Masse, die nicht sogleich Gas unter Aufbrausen entwickelt, so ist der Flusspath rein. Im entgegengesetzten Falle ist das sich entwickelnde Gas Fluorkieselgas, welches von einer Einmischung von kieselhaltigen Mineralien herrührt.

Die Säure wird durch Destillation aus einem Gefäße von Platin bereitet, welches, wie Figur 9. Taf. II. A. zeigt, die Einrichtung einer gewöhnlichen Destillirblase hat, aber nur so groß ist, dass es 3 bis 4 Unzen Wasser fasst. Es ist mit einem Flaschenhalse versehen, der so weit ist, dass der Mittelfinger bequem dadurch eingeführt werden kann, und nicht höher oder größer, als dass alle Theile der Innenseite mit dem Finger erreicht werden können, weil es sonst im Innern niemals richtig gereinigt werden könnte. Die Oeffnung ist nach Innen ein wenig konisch verengt, entsprechend einem Kegel, dessen Spitze einen Winkel von 8 Grad hat. In diese Oeffnung ist das weitere Ende des etwas konischen und gebogenen Platinrohrs *B* eingeschliffen, so dass es luftdicht hineinpasst. Das engere Ende des Platinrohrs *B* ist ebenfalls in einen kleinen Vorstoß von Platin *C* eingeschliffen, der aus einer kleinen Kugel besteht, mit kurzem Halse an dem einen Ende, in welchen *B* passt, und welche sich am andern Ende in eine zolllange Röhre fortsetzt, die am Ende ein wenig gebogen und schief abgeschnitten ist, wie die Figur zeigt, so dass die Oeffnung derselben in einer verticalen Ebene steht. In das Gefäß *A* wird nun das Pulver von reinem Flusspath geschüttet und darin mit der  $2\frac{1}{2}$  oder 3fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure übergossen, die man dann mittelst eines Platinspatels mit dem Flusspathpulver gut durchrührt, worauf das Rohr mit seinem weiteren Ende in die Oeffnung eingesetzt wird. Die Fluorwasserstoffsäure wird in Wasser

aufgefangen, enthalten in einem Platintiegel *D*, der auf einem Gestell ruht, vermittelst dessen er beliebig erhöht oder erniedrigt werden kann. Den Tiegel setzt man vorher in ein weiteres Gefäß, worin kaltes Wasser enthalten ist, was entweder mit Eis oder Schnee gemengt, oder fortwährend gewechselt wird, indem man stets kaltes Wasser auf den Boden fließen lässt, während das obere abfließt. Die Oeffnung des Vorstosses wird in die Flüssigkeit des Tiegels so eingesenkt, dass sie gerade durch das Wasser abgeschlossen ist, aber nicht tiefer. Bei dieser Operation kann es nämlich leicht vorkommen, dass die Entwicklung der Fluorwasserstoffsäure nicht immer eben so rasch wie ihre Absorption von Wasser ist, so dass das Liquidum schnell eingesogen und in das Destillationsgefäß geführt wird, wodurch eine kleine Explosion entsteht, in Folge welcher Gyps und Schwefelsäure in den Tiegel geworfen werden. Dies wird durch den Vorstoß vermieden, der in seiner Kugel *C* so viel von der aufgesogenen Flüssigkeit aufnehmen kann, dass die Röhrenmündung frei wird und Luft einsaugt, die, wenn die Operation wieder beginnt, das eingesogene Liquidum aus der Kugel herausdrückt.

Man erhitzt das Destillationsgefäß mittelst einer kleinen Oellampe, die man so wirken lässt, dass die Temperatur nicht den Siedepunkt der Schwefelsäure erreicht. Um die Temperatur gleichmäßiger vertheilt zu erhalten, kann man das Destillationsgefäß in einer kleinen Schale von Eisen in eine Art Sandbad setzen. Das Volum der Flüssigkeit in dem Tiegel vermehrt sich sehr, daher muss von Zeit zu Zeit der Tiegel erniedrigt werden, damit die Röhre niemals so tief hineinreicht, dass sich die Kugel, wenn eine Zurücksaugung stattfindet, durch die eingesogene Säure anfüllen könnte, ehe das Rohr frei wird, was sehr davon abhängt, ob der Durchmesser der Kugel im Verhältniss zu dem des Tiegels nicht zu klein ist. Sobald die Säure in dem Tiegel anfängt schwach zu rauchen, so ist sie mehr als hinreichend gesättigt, worauf man einen andern Tiegel mit neuem Wasser untersetzt, und den weggenommenen mit seinem Deckel verschließt.

Die Operation ist in einer, höchstens zwei Stunden beendet, man lässt dann den Apparat erkalten, und nimmt das Rohr *B* ab. Der Rückstand in dem Destillationsgefäße ist nun ein Brei von Gyps (schwefelsaurer Kalkerde) und freier Schwe-

elsäure, die absichtlich in einem so großen Ueberschuss zugesetzt wurde, damit der zurückbleibende Gyps nicht zu einem Kuchen erhärte, der dann gewöhnlich so fest sitzt, dass er nur mit großer Schwierigkeit und nicht ohne Beschädigung des Platingefäßes abgelöst werden kann. Das Gefäß wird nun im Innern gereinigt, und damit dies geschehen kann, muss weder die Wölbung noch der Boden des Destillationsgefäßes mit den Seiten scharfe Ecken bilden, sondern es müssen diese Ecken abgerundet sein, wie es die Figur zeigt. Dieses Gefäß dient dann zur Aufbewahrung der Säure, die, nachdem es gereinigt worden ist, in dasselbe eingegossen wird, worauf man das Rohr *B* wieder einsetzt und dessen engere Oeffnung mit einem Kork verschließt. Wenn das Platingefäß undicht wird, so kann es mit chemisch reinem Gold zugelöthet werden, aber nicht mit legirtem Gold oder mit Silber, indem diese immer von der Säure aufgelöst werden.

Einen Gehalt von Fluorkiesel in der Säure entdeckt man durch Vermischung einer kleinen Portion davon mit einem kiesel-freien Kalisalz, z. B. mit essigsaurem Kali, und Eintrocknen des Gemenges in gelinder Wärme. Löst sich der Rückstand dann vollkommen in Wasser wieder auf, so ist die Säure kiesel-frei, im entgegengesetzten Falle bleibt Fluorkieselkalium ungelöst zurück. Für gewisse Zwecke, z. B. zur Analyse kiesel-saurer Mineralien, wozu die Fluorwasserstoffsäure viele Anwendung findet, bewirkt ein geringer Gehalt an Kiesel in derselben keinen Nachtheil und braucht dann nicht abgeschieden zu werden. Die Säure wird dann auf andere Körper, z. B. Kalkerde, Kali, u. s. w. geprüft. Zu diesem Zweck werden einige Tropfen von der Säure in einem polirten Löffel von Platin oder Gold verdunstet, wobei sie sich ohne Rückstand verflüchtigen muss.

Soll die Säure für Zwecke angewandt werden, wo ein Kieselgehalt nachtheilig wird, so kann sie davon gereinigt werden. Sie muss hierzu noch einer Operation unterworfen werden, welche darin besteht, dass man so lange der Säure eine Auflösung von Fluorkalium tropfenweise zusetzt, als man noch einen gallertartigen Niederschlag dadurch entstehen sieht. Man kann auch so lange saures Fluorkalium in fester Form zusetzen, als dieses aufgelöst und durch Umrühren in dieselbe gallertartige Materie verwandelt wird. Dieser Niederschlag ist

eine Verbindung von Fluorkalium mit Fluorkiesel. Sobald er sich abgesetzt hat, wird das Klare abgegossen und in dem kleinen Destillationsapparate von Platin umdestillirt.

Die Fluorwasserstoffsäure verhält sich zu den Metallen im Allgemeinen wie die Sauerstoffsäuren, und entwickelt mit denselben, welche das Wasser zersetzen, Wasserstoffgas. Aber ihr Vereinigungsstreben zu Metallen ist im Allgemeinen so groß, dass Metalle, die mit anderen Säuren kein Wasserstoffgas entwickeln, langsam und unter Entwicklung von Wasserstoffgas von der Fluorwasserstoffsäure aufgelöst werden, z. B. Kupfer und vorzüglich Silber. In concentrirtem Zustande sind diese Einwirkungen heftig, und wenn z. B. Kalium auf concentrirte Säure geworfen wird, so entsteht Explosion mit Feuererscheinung. Aber diese Säure löst auch verschiedene brennbare Körper auf, welche nicht von anderen Säuren, selbst nicht von Königswasser angegriffen werden. So löst sie, mit Entwicklung von Wasserstoffgas, ungeglühten Kiesel, Bor, Zirconium, Tantalum auf, und wenn sie mit Salpetersäure vermischt wird, löst sie, unter Entwicklung von Stickoxydgas, geglühten Kiesel und Titan auf. Dagegen löst dieses Gemenge keines der edlen Metalle, wie Gold oder Platin, auf, für welche das Königswasser das Auflösungsmittel ist. Verschiedene oxydirte Körper, welche nicht von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, lösen sich mit Leichtigkeit in Fluorwasserstoffsäure auf, z. B. Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure; und im Allgemeinen hat die Fluorwasserstoffsäure die Eigenschaft, sich mit schwächeren elektronegativen Grundstoffen auf eine solche Weise zu vereinigen, dass 1 Aequivalent derselben mit einem oder mit mehreren Atomen Fluorid von diesen zusammentritt, in welcher Verbindung der Wasserstoff dann gegen den elektropositiveren Grundstoff ausgewechselt wird, wodurch doppelte Fluorverbindungen entstehen.

Gay-Lussac und Thénard warnen vor den Wirkungen der Fluorwasserstoffsäure auf die Haut, die selbst in geringen Mengen äußerst heftig und unerträglich schmerzhaft sind, und bösartige Wunden verursachen, welche langsam heilen. Man braucht nur die Haut mit der Spitze einer Nadel zu berühren, die mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure befeuchtet ist, um sich einer schlaflosen Nacht und zuweilen sogar Fieberan-

den auszusetzen. Einige junge Chemiker, welche bei ihren Versuchen behülflich waren, und dabei unvorsichtigerweise ihre Finger einige Sekunden lang den Dämpfen der Säure aussetzten, bekamen davon schwere Schäden, die erst nach mehreren Wochen heilten. Die gewöhnliche Wirkung der Säure ist zuerst ein heftiger Schmerz auf der damit berührten Stelle, dann werden die umliegenden Theile weiß und schmerzhaft, und darauf bildet sich eine Blase mit einer dicken weißen Decke, welche Eiter enthält. Die Säure verbindet sich so mit der Haut, dass sie selbst durch Kali nicht weggewaschen werden kann, wiewohl das Anfeuchten mit diesem die Verletzung lindert; auch wird der Schmerz gemildert, wenn man die Blase so schnell als möglich öffnet. Bei der verdünnten oder kie-selhaltigen Fluorwasserstoffsäure verhindert die Anwesenheit des Wassers oder der Kieselsäure diese Wirkungen. Inzwischen muss man, auch bei der Anwendung der verdünnten Fluorwasserstoffsäure, sich in Acht nehmen, etwas davon an die Hände zu bekommen, und wenn dies geschieht, dasselbe sogleich abwaschen, weil sie sich durch Verdunstung des Wassers allmählig concentrirt, und bekommt sie Gelegenheit, sich unter die Nägel zu ziehen, so stellt sich sehr bald ein eigenes, höchst schmerzhaftes Gefühl ein, welches lange Zeit anhält; wird aber der Finger eine Weile in ein mit ein wenig Ammoniak gemengtes Wasser gehalten, so geht es gewöhnlich ohne weitern Nachtheil zuletzt vorüber.

Wiewohl es noch nicht gelungen ist, das Fluor zu isoliren, so können wir doch mit großer Genauigkeit die Proportionen bestimmen, nach denen es sich mit anderen Körpern verbindet. Die Fluorwasserstoffsäure besteht in 100 Theilen aus:

Wasserstoff. . . . .	5,07
Fluor . . . . .	94,93

Es ist anzunehmen, dass diese Zahlen gleichen Atomen entsprechen. Das Gewicht des Doppelatoms, HF, ist 286,281.

Die Fluorwasserstoffsäure hat eine technische Anwendung, sie wird nämlich zum Graviren in Glas gebraucht. Man überzieht das Glas mit Aetzwachs oder Aetzfirnis und zeichnet in diesen Ueberzug, so dass das Glas entblößt wird. Man ätzt hierauf entweder mit der wässrigen oder mit der dampfförmigen Säure. In erstem Falle formt man eine aufwärtsstehende

Kante von Wachs um das Glas herum, und übergießt es mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure. In dem andern Falle vermischt man Flussspathpulver mit Schwefelsäure in einem Platintiegel (oder einem Bleigefäße), welcher dann mit dem bezeichneten Glase bedeckt wird; hierauf erwärmt man das Gefäß so gelinde, dass das Aetzwachs nicht schmelzen kann. Bedient man sich flüssiger und verdünnter Säure, so erscheint das Gezeichnete polirt; hat man dagegen concentrirte oder dampfförmige Säure angewandt, so wird die Zeichnung matt und besser sichtbar. Die Ursache hiervon ist, dass sich in den Strichen Fluorkieselkalium festsetzt, welches durch die Einwirkung der Säure auf die Bestandtheile des Glases gebildet, dagegen aber, wenn die Säure verdünnt ist, von dem Wasser derselben weggespült wird, ohne sich befestigen zu können. Man benutzt diese Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure zur Entdeckung der Gegenwart von Fluor in Körpern, welche man untersuchen will. Diese Reaction bewirkt man so, dass man ein Glas so stark erwärmt, dass es, wenn es mit einem Stück Wachs bestrichen wird, einen dünnen Ueberzug von Wachs erhält. Nach der Erkaltung des Waxes zeichnet man mit der Spitze einer messingenen Nadel, z. B. einer Stecknadel, oder besser mit zugespitztem Blei oder Zinn hinein. Die zu untersuchende Materie wird zu feinem Pulver gerieben und mit Schwefelsäure in einem Platintiegel vermischt, welcher mit dem bezeichneten Glase bedeckt und dann mit der Vorsicht erwärmt wird, dass das Wachs nicht schmilzt. Nach einer halben Stunde wird das Glas abgenommen und vorsichtig zum Schmelzen des Waxes erwärmt, welches mit einem Tuche abgewischt wird; enthielt nun die Probe Fluor, so erscheint die Zeichnung auf dem Glase sichtbar. War der Gehalt davon sehr gering, so erscheint die Aetzung nicht unmittelbar; wenn man aber dann auf das Glas haucht, so wird sie sichtbar \*). Hat man aber mit einem harten Körper, z. B. mit ei-

\*) Die Erklärung hiervon ist, dass die Oberfläche des Glases ungleiches kaltes Wasser condensirt, da, wo sie polirt und wo sie weniger glatt ist, wahrscheinlich durch ungleiche Wärme-Radiation, wodurch sich die matten Stellen nicht so schnell durch das Anhauchen erwärmen. Man braucht z. B. nur auf eine Fensterscheibe mit Agalmatolith, einem weichen Minerale, zu schreiben und sie wohl abzutrocknen, so ist das Geschriebene nicht sichtbar; so wie man aber darauf haucht, so wird es sichtbar. Man



ner stählernen Spitze, in das Wachs gezeichnet, so kann die Zeichnung beim Anhauchen sichtbar werden, ohne dass Flusssäure mitgewirkt hat. — Enthält die Probe Kieselsäure, so entsteht öfter keine Reaction. Man legt jene dann in eine an beiden Enden offene Glasröhre von 8 bis 10 Zoll Länge, entweder nahe an die eine Oeffnung, oder auf ein kleines, in die Röhre geschobenes Stück Platinblech, senkt dieses Ende der Röhre nach unten und erhitzt die Probe durch die Löthrohrflamme zum Glühen, wobei der Flamme eine solche Richtung gegeben wird, dass die Producte vom Glühen durch die Röhre getrieben werden. Die Hitze treibt dann Fluorkiesel aus, welcher sich mit dem von der Flamme gebildeten Wasser in der Röhre condensirt und Kieselsäure absetzt, welche, wenn dann die Feuchtigkeit durch Erwärmung der Röhre verdunstet, als Flecke von Kieselsäure von der Größe der Tropfen zurückbleibt.

*Borsuperfluorid* (Fluorbor). Diese Verbindung wurde 1810 von Gay-Lussac und Thénard entdeckt. Sie ist gasförmig und wird erhalten, wenn man 2 Theile Flusspath und 1 Theil verglaste Borsäure, fein pulverisirt und genau gemengt, in einem Gefäße von Schmiedeeisen, z. B. in einem zugenieteten Flintenlaufe in einem gut ziehenden Windofen bis zum völligen Weißglühen erhitzt. Das offene Ende des Flintenlaufes, welches kalt erhalten wird, ist mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Ableitungsrohr für das Gas geht, welches im Quecksilber-Apparate aufgefangen wird. Die Bildung dieses Gases geschieht auf die Weise, dass 3 Atome Flusspath, welche aus 6 Atomen Fluor und 3 Atomen Calcium bestehen, 1 Atom Borsäure zersetzen, wobei sich das Calcium mit dem Sauerstoff der Borsäure vereinigt zu Kalkerde, und das Bor mit dem Fluor zu Fluorborgas. Aber diese Zersetzung würde nicht stattfinden, wenn die gebildete Kalkerde nicht Gelegenheit hätte, sich gleichzeitig mit Borsäure zu borsaurer Kalk-

---

muß daher, wenn diese Probe gemacht wird, zuerst untersuchen, ob nicht der Körper, mit dem man die Zeichnung macht, Spuren oder Zeichen auf dem Glase hervorbringt, welche nach dem Abreiben zunächst mit feuchter und nachher mit trockner Leinwand sichtbar werden, wenn man darauf haucht. Die, welche von der Fluorwasserstoffsäure bewirkt werden, kann man auf diese Weise nicht wegnehmen.

erde zu sättigen. 3 Atome Fluorcalcium erfordern also 4 M. wasserfreier Borsäure, und daraus entstehen 3 Atome borsaurer Kalkerde und 1 Atom Borsuperfluorid. Aber zu dieser Operation nimmt man ohne Nachtheil einen Ueberschuss von Fluorcalcium, weil dies ein wohlfeiles Mineral ist. Das richtige Verhältniss wäre 14,7 Theile Fluorcalcium und 18,45 Th. geschmolzener Borsäure.

Das Borsuperfluorid ist ein beständiges Gas, welches in Berührung mit feuchter Luft einen dicken Rauch bildet, weil es durch Feuchtigkeit der Luft zersetzt und dabei condensirt wird. Dieser Rauch besitzt einen scharfen und erstickenden Geruch. Das specifische Gewicht dieses Gases ist nach J. Davy = 2,3709, nach Dumas = 2,3124. Es röthet Lackmuspapier, aber es greift nicht Glas an. Es wird weder durch elektrische Funken noch durch Weisgglühhitze zersetzt, selbst nicht, wenn es dabei der Einwirkung von Metallen ausgesetzt wird. Aber Kalium überzieht sich, wenn man dasselbe in das Gas einführt, mit einer weissen Haut, die sich schwärzt, wenn man das Kalium gelinde erhitzt. Erhitzt man das Kalium darin stärker, so berstet die schwarze Kruste, es entzündet sich dann mit röthlichem Feuer, und das Gas wird absorbirt. Dabei bleibt ein dunkles Gemenge von Bor und Fluorkalium zurück. Leitet man das Gas über glühende alkalische Erden oder über Metalloxyde, so wird es absorbirt, und dadurch bildet sich eine Verbindung von einem borsauern Salz mit einem Fluorür. Von Wasser wird es fast augenblicklich absorbirt und auf die weiter unten anzugebende Art zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst nach Davy, ihr 50faches Volum davon auf, und setzt man dann ein wenig Wasser dazu, so scheidet sich ein weisser Körper ab, der Borsäure ist. Das Borsuperfluorid wird von Alkohol eingesogen und dieser dadurch in Aether verwandelt.

Das Borsuperfluorid besteht aus :

	Procente.	Atome.
Bor . . .	16,24 . . .	1
Fluor . .	83,76 . . .	6

Atomgewicht = 827,606 =  $\text{BoFl}_3$ . Es besteht in Gasform aus 1 Volum Borgas und 6 Vol. Fluorgas, condensirt von 7 zu 4 Volumen. Das hiernach berechnete specifische Gewicht ist

= 2,3153, was so gut wie vollkommen mit Dumas' Wägungs-Resultat übereinstimmt.

*Fluorborsäure* ist eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure mit wasserhaltiger Borsäure, eine Art Doppelsäure, welche von Thénard und Gay-Lussac bei ihrer Untersuchung des Fluorbors oder Borsuperfluorids entdeckt wurde. Man kann sie auf dreierlei Weise erhalten.

1. Man lässt diese Gas von Wasser bis zur völligen Sättigung absorbiren; aber da dasselbe von dem Wasser in großer Menge eingesogen wird, so kann man auf diese Weise keine größere Quantität davon darstellen, wenn man dazu bereits aufgesammeltes Gas anwendet; daher lässt man das Gas, sogleich bei der Bereitung, von Wasser absorbiren. Die Löslichkeit des Gases darin ist jedoch so groß, dass es nicht eben so rasch erzeugt werden kann, wie es absorbirt wird, dass also die Flüssigkeit in den Apparat zurückgesogen werden würde, wenn man dies nicht dadurch vermeidet, dass man unter das Wasser eine Schicht Quecksilber bringt, in welcher das Ableitungsrohr sich öffnet, so dass das Gas durch das Quecksilber in das Wasser aufsteigen muss, wodurch dieser Uebelstand verhindert wird. Aber da das Glasrohr sich aus dem Quecksilber zu erheben strebt, so muss es vorher mit einem passenden Halter so befestigt werden, dass dies nicht geschehen kann. Das Einleiten des Gases wird dann so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit kein Gas mehr aufnimmt. Sie erwärmt sich dabei sehr stark, so dass sie mit einem mit Eis gemengten Wasser umgeben werden muss.

2. Man löst Borsäure in flüssiger Fluorwasserstoffsäure auf, in einem Platingefäße, welches auswendig abgekühlt wird. Die Borsäure wird in kleinen Portionen zugesetzt, so lange sie sich noch darin auflöst. Was sich nicht darin auflöst, wird durch ein wenig mehr Fluorwasserstoffsäure in Auflösung gebracht, die man im Ueberschuss zusetzt; darauf wird die Lösung zunächst in der Wasserbad-Wärme concentrirt, um das Wasser auszutreiben, und nachher in dem Tiegel mit aufgelegtem Deckel über der Flamme einer Spirituslampe gekocht, mit der man ein schwaches Sieden unterhält, bis sich die hervorkommenden Dämpfe in der Luft zu einem dichten Rauch condensiren. Dann lässt man das Gefäß über Schwefelsäure unter einer Glasglocke erkalten.

3. Man reibt 10 Theile Flussspath und  $8\frac{1}{2}$  Theile krystallisirten Borax zusammen und schmilzt sie dann zu einem Glas, um das Gemenge sowohl wasserfrei als auch gleichförmig zu erhalten. Die geschmolzene und erstarrte Masse wird darauf zu einem feinen Pulver gerieben, in einer Glasretorte genau mit  $16\frac{2}{3}$  Theilen concentrirter Schwefelsäure gemengt und dann im Sandbade mit nicht anlutirter Vorlage destillirt, so lange etwas übergeht. Auf diese Weise wird sie jedoch nicht völlig kieselfrei erhalten, und das Glasgefäß zeigt sich nachher immer etwas angegriffen.

Die Fluorborsäure, welche durch Sättigung des Wassers mit Fluorborgas erhalten wird, enthält nach E. Davy's Versuchen das 700fache vom Volum des Wassers an Fluorborgas absorbirt, sie raucht in der Luft und hat 1,77 specifisches Gewicht. Beim Erhitzen geht zuerst  $\frac{1}{5}$  von dem von ihr eingesogenen Gase weg, und dann destillirt in höherer Temperatur das Uebrige unverändert über. So wie die Säure durch Auflösung der Borsäure in verdünnter Fluorwasserstoffsäure und durch nachherige Concentrirung, bis alles freie Wasser und der Ueberschuss an Fluorwasserstoffsäure ausgetrieben worden sind, erhalten wird, hat sie 1,5842 specifisches Gewicht. Sie ist etwas dickflüssig und gleicht im Ansehen der concentrirten Schwefelsäure. Organische Körper werden durch sie geschwärzt und auf dieselbe Weise zerstört, wie durch Schwefelsäure; den Alkohol verwandelt sie in Aether. Verdünnt man sie mit einer gewissen Menge Wassers und lässt sie dann an einem kalten Orte stehen, so schießt daraus die Borsäure an, und sie verwandelt sich dabei in die nächstfolgende Säure. Sie besteht aus:

	Procente.	Atome.
Borsäure . . . .	37,122	1
Fluorwasserstoffsäure	62,878	6

Atomgewicht  $1175,04 = \text{B} + 3 \text{HFl}$ . Die flüssige Säure, welche 1,5842 specifisches Gewicht hat, enthält außerdem 2 Atome Wasser, welches 16,07 Procent ausmacht  $= \text{H}^2\text{B} + 3 \text{HFl}$ . Das von E. Davy angegebene Verhältniss, nach welchem das mit Borsuperchloridgas gesättigte Wasser das 700fache Volumen Gas aufgenommen hat, entspricht fast dem Verhältniss von wasserfreier Fluorborsäure. Und die Säure, welche

zurückbleibt, nachdem  $\frac{1}{3}$  von dem aufgenommenen Gase ausgetrieben worden ist, und welche unverändert überdestillirt, entspricht ungefähr einer Verbindung von 1 Atom der Doppelsäure mit 1 Atom Wasser =  $\text{H}\ddot{\text{B}} + 3\text{HF}$ ; in beiden ist jedoch ein kleiner Ueberschuss an Wasser enthalten. Der Wasserstoff in der Fluorborsäure kann gegen Metalle ausgewechselt werden, wodurch, da hierbei die Borsäure zugleich durch das Metalloxyd gesättigt wird, Doppelsalze entstehen, welche so zusammengesetzt sind, dass sich, auf jedes Atom Borsäure in dem borsäuren Salze, 3 Atome Fluorür mit 1 Atom von dem Salze vereinigen. Man erhält diese Salze am leichtesten durch Vermischung der löslichen Salze in Auflösung in richtigen Verhältnissen, worauf sie während der Verdunstung mit einander verbunden anschieseln.

*Bor-Fluorwasserstoffsäure.* Wird Fluorborgas in Wasser aufgefangen, bis dieses scharf sauer zu werden anfängt, aber bei weitem noch nicht gesättigt ist, so bemerkt man, dass sich ein weißes Pulver abzusetzen anfängt, und wenn man die Flüssigkeit abkühlt, so schießt daraus eine nicht unbedeutende Menge Borsäure an. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass das Fluorborgas die Neigung hat, in Berührung mit einem oxydirten Körper einen Theil seines Bors auszutauschen, welcher sich auf Kosten dieses oxydirten Körpers zu Säure oxydirt, während sich das Radical jenes Körpers, an der Stelle des Bors, mit Fluor verbindet, und eine Verbindung von Fluor mit zwei brennbaren Körpern gebildet wird. Wenn Wasser der oxydirte Körper ist, welcher mit dem Fluorborgas in Berührung kommt, so oxydirt sich ein Theil Bor auf Kosten des Wassers zu Borsäure, welche dann frei wird und krystallisirt, und der Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit Fluor zu Fluorwasserstoffsäure, welche in Verbindung mit dem nicht zersetzten Fluorbor bleibt. Hieraus entsteht nun eine sehr scharfe Säure, welche ihre sauren Eigenschaften eigentlich von der Fluorwasserstoffsäure hat, und welche wir *Bor-Fluorwasserstoffsäure* nennen können. Bei diesen Zersetzungen wird gerade  $\frac{1}{3}$  von dem Bor abgeschieden, welches das Fluorborgas enthält, welcher oxydirte Körper es auch sein mag, auf dessen Kosten die Zersetzung geschieht.

Diese Säure ist bis jetzt nur in ihrer Auflösung in Wasser bekannt. Aber es ist sehr wahrscheinlich, dass sie auch in

wasserfreier Form erhalten werden kann, wenn man Borsuperfluoridgas in concentrirte Fluorwasserstoffsäure leitet, welche von Aussen weit unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt wird. Dieser Versuch ist jedoch noch nicht angestellt worden. In aufgelöster Gestalt wird sie am leichtesten erhalten, wenn man Borsäure in künstlich abgekühlter, mälsig starker Fluorwasserstoffsäure auflöst, bis dies bei dieser Temperatur nicht mehr stattfindet. Dabei wird die sich auflösende Borsäure in Borsuperfluorid verwandelt, und die Flüssigkeit enthält nur so viel Borsäure, als sie bei dieser niedrigen Temperatur in freier Form aufgelöst enthalten kann, die um so viel weniger beträgt, je kälter die Flüssigkeit ist. — Wird sie durch Verdunstung höher concentrirt, so geht zuletzt Fluorwasserstoffsäure weg, und Fluorborsäure bleibt zurück. Die verdünnte Säure greift nicht Glas an; versucht man aber sie in Glasgefäßen zu concentriren, so wirkt zuletzt die Fluorwasserstoffsäure auf das Glas ein, und zersetzt dieses, statt abzurauchen. Vermischt man sie vorher mit einer hinreichenden Menge Borsäure, so greift sie das Glas nicht an, und man erhält Fluorborsäure aus der Fluorwasserstoffsäure, welche ohne die Borsäure auf die Zusammensetzung des Glases eingewirkt haben würde. Die Bor-Fluorwasserstoffsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Borsuperfluorid . . .	77,287	1
Fluorwasserstoffsäure .	22,713	2

Atomgewicht 1083,98 = HFl + BFP. Sie kann als eine gepaarte Fluorwasserstoffsäure betrachtet werden, deren Paarling das Borsuperfluorid ist, welches in alle die Salze mit eintritt, die die Säure bildet.

Wenn Bor-Fluorwasserstoffsäure mit einer Salzbasis, selbst mit einer der schwächsten, in Berührung kommt, so oxydirt sich der Wasserstoff auf Kosten derselben und ihr Radical verbindet sich mit Fluor; z. B. wenn die Säure Kali (das Oxyd von Kalium) trifft, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe zu Wasser und das Kalium mit Fluor, und hieraus entsteht eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorkalium, ähnlich einem Doppelsalze, in welchem, wenn die Flusssäure eine Sauerstoffsäure wäre, flusssäure Borsäure und flusssäures Kali auf eine solche Weise mit einander verbunden wären,

lass die Borsäure die Rolle einer Basis spielte. So wenig man bei einer Säure diese Eigenschaft erwarten sollte, so ist sie doch bei der Borsäure, wenn die Rede von der Bildung von Fluorbor-Metallen ist, so stark, dass die Borsäure, zu einem Fluormetall gemischt, einen Theil des Metalls oxydirt abscheidet. Z. B. Fluorkalium wird durch Zusatz von Borsäure stärker alkalisch als zuvor, und Fluorammonium, welches schwach sauer reagirt, entwickelt, bei dem Zusatze von Borsäure, den Geruch von Ammoniak und reagirt alkalisch; denn Bor ersetzt in diesen Fällen einen Theil Kalium oder Ammonium.

*Kieselsuperfluorid (Fluorkiesel).* Schon Scheele's Versuche zeigten, dass sich die Flufssäure mit der Kieselsäure zu einem Gas verbinden könne, von welchem jedoch sowohl Scheele als Bergman anfangs glaubten, dass es in Berührung mit Wasser Kieselerde hervorbringe, bis sich der Ursprung der letztern durch die Bereitung der Fluorwasserstoffsäure in Metallgefäßen offenbarte. Priestley zeigte zuerst, dass die kieselhaltige Flufssäure eine eigenthümliche Gasart bilde; aber der richtige Unterschied zwischen dieser und der Fluorwasserstoffsäure wurde dennoch nicht eher, als durch Gay-Lussac's und Thénard's zuvor angeführte Arbeit über die Fluorwasserstoffsäure ausgemittelt.

Man erhält Fluorkieselgas auf folgende Weise: Gleiche Theile feingeriebener Flufsspath und grobzerstossenes Glas, oder Quarzsand, werden wohl mit einander vermischt, und in einem passenden Gasentwicklungsapparate mit 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit wohl umgerührt. Die Gasentwicklung beginnt sogleich, und die Masse bläht sich auf, weshalb auch das Gefäß geräumig sein muss. Wenn der Sand oder das Glaspulver zu fein zertheilt ist, so geht die Gasentwicklung gleich anfangs mit so heftigem Aufblähen der Masse vor sich, dass diese leicht in die Gasleitungsröhre getrieben wird und sie verstopft. Nach einer Weile muss die Operation durch gelinde Wärme unterstützt werden. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Der Gasentwicklungsapparat muss sehr dicht sein, denn wenn das Gas einmal anfängt, durch irgend eine Oeffnung zu dringen, so setzt sich daselbst Kieselsäure ab, auf welche es sehr schwer hält ein Lutum zu befestigen. Die Glasglocken, worin das Gas aufgesammelt wird, müssen inwendig bei starker Wärme

getrocknet sein, denn sie werden bei der geringsten, selbst nicht sichtbaren Feuchtigkeit unklar, durch Absatz von Kieselsäure, welche nicht abgewaschen werden kann und nur schwierig mit Tripel abzupoliren ist.

Das erhaltene Gas ist farblos. Es hat einen eigenen, stechenden, sauren Geruch und raucht an der Luft, wiewohl bei weitem nicht so stark wie das Fluorborgas. Sein spec. Gewicht ist 3,574 nach J. Davy, und 3,600 nach Dumas. Durch höhere Temperatur wird es nicht verändert, und zu einem Liquidum hat es nicht condensirt werden können. Kalium, darin erhitzt, entzündet sich bei einer gewissen Temperatur und brennt. Das Product der Verbrennung ist eine dunkel chocoladenbraune Masse, welche, wenn das Kalium in einigen Ueberschuss vorhanden war, aus Fluorkalium und Kalium haltendem Kiesel, oder, wenn das Gas im Ueberschuss war, aus Fluorkieselkalium und Kalium haltendem Kiesel besteht. Wird dieses Gas bei Weifsglühhitze über metallisches Eisen geleitet, so bildet sich auf der Oberfläche des Eisens eine äußerst dünne Bedeckung von Fluoreisen und Kiesel, und dann geht das Gas unverändert durch. Das Fluorkieselgas treibt nicht bei gewöhnlicher Temperatur der Luft die Kohlensäure aus trockenen kohlensauren Alkalien aus, und wird weder von diesen noch von borsaurigen Salzen absorbirt, so lange man auch diese Salze in dem Gase lässt; es wird aber bei gewöhnlicher Temperatur der Luft von einigen Fluormetallen, z. B. von Fluorkalium, so wie von den Hydraten der meisten oxydirten Körper eingesogen. Es wird von Wasser aufgenommen und zersetzt, wie ich weiter unten anführen werde, und wird auch von wasserfreiem Alkohol aufgenommen, welcher davon mehr als die Hälfte seines Gewichts condensirt. Er kann viel davon aufnehmen, ohne dass das Gas zersetzt wird, d. h. ohne dass sich Kieselsäure absetzt; wenn aber die Auflösung anfängt, concentrirt zu werden, so geseht sie zu einer Gallert und nimmt den Geruch von Aether an. Auch von Steinöl wird das Gas in geringer Menge und ohne Zersetzung eingesogen. — Von Ammoniakgas condensirt Fluorkieselgas sein doppeltes Volumen, und bildet damit ein flüchtiges Salz, welches später, unter den Ammoniaksalzen, beschrieben werden soll. Von oxydirten Körpern wird das Gas auf die Art zersetzt, dass sich Kieselsäure abscheidet und Fluormetalle ge-



ildet werden. Unter gewissen Umständen entstehen Fluorkieselmetalle.

Das Kieselsuperfluorid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kiesel . . . . .	29,32 . . . . .	1
Fluor . . . . .	70,68 . . . . .	6

Atomgewicht 978,715 =  $\text{SiF}_6$ . In Gasform besteht es aus 1 Vol. Kieselgas und 6 Vol. Fluorgas, condensirt von 7 zu 3 Volumen, wonach das berechnete specifische Gewicht = 3,60723 wird. Es verdient bemerkt zu werden, dass sich die Verbindungen des Kiesels sowohl mit Chlor als auch mit Fluor von 7 zu 3 Volumen condensirt haben, während die entsprechenden Verbindungen des Bors von 7 zu 4 Vol. condensirt sind, so dass, wenn man annimmt, dass sich in beiden das Gas des Salzbilders auf das halbe Volum condensirt hat, das Volum des Kiesels ganz verschwunden ist, während das Bor sein Volum behalten hat. Dieses Verhältniss bleibt unter ihnen constant, nach welchen relativen Atomzahlen man auch die Zusammensetzung der Verbindungen berechnen mag.

*Kiesel-Fluorwasserstoffsäure.* (Kieselhaltige Flusssäure.) Wenn Fluorkieselgas von Wasser aufgenommen wird, so erleidet es eine dem Fluorborgase vollkommen analoge, aber viel bemerkbarere Zersetzung, weil die Kieselsäure in Wasser wenig löslich, die Borsäure dagegen sehr löslich darin ist. Die Kieselsäure setzt sich in dem Wasser in einem gallertartigen Zustande ab und das Wasser wird sauer. Es wird hierbei das Wasser zersetzt, Kiesel verbindet sich mit seinem Sauerstoff zu Kieselsäure, während der Wasserstoff mit Fluor eine Verbindung von Fluorkiesel mit Fluorwasserstoffsäure bildet, welche in concentrirtem Zustande scharf sauer ist.

Um diese Verbindung zu erhalten, leitet man das Fluorkieselgas in Wasser; man darf aber dabei die Gasleitungsröhre nicht unter Wasser münden lassen, weil sie sonst in wenigen Augenblicken unfehlbar von der sich abscheidenden Kieselsäure verstopft wird. Daher muss man auch hier, wie bei der Bereitung der Bor-Fluorwasserstoffsäure, das Gas durch Quecksilber in das Wasser treten lassen. Das Gas strömt dann aus der Röhre durch das Quecksilber in das Wasser, von dem es zersetzt wird. Das Quecksilber verhindert nun die Berührung

des Wassers mit der Röhre, welche sich dann offen erhält. Während der Operation geschieht es sehr leicht, dass sich das Gas in dem Wasser Röhren von Kieselsäure bildet, durch welche es endlich unzersetzt durch die Flüssigkeit aufsteigt, wenn sie nicht von Zeit zu Zeit zerbrochen werden. Die Flüssigkeit wird zuletzt in eine dicke Gallerte verwandelt. Um die flüssige Säure von der abgesetzten Kieselsäure zu trennen, bringt man die Masse auf ein Filtrum von reinem und starkem Leinen; die Säure fließt dann ab und die Masse wird ausgepresst, aber nicht ausgewaschen, weil die Kieselsäure nun in diesem Zustande in Wasser so auflöslich ist, dass dadurch die abgeseigte saure Flüssigkeit einen Ueberschuss an Kieselsäure erhalten würde, welche nicht in Verbindung mit Fluor, sondern bloß in Wasser gelöst wäre.

Wenn Wasser vollkommen mit Fluorkieselgas gesättigt wird, so nimmt es nahe sein  $1\frac{1}{2}$ faches Gewicht davon auf, und gesteht zu einem halbdurchsichtigen und gallertartigen Klumpen, welcher an der Luft raucht. Die Proportionen in der gesättigten Flüssigkeit sind so, dass das Wasser 2mal so viel Wasserstoff enthält, als erforderlich wäre, um mit allem Fluor Fluorwasserstoffsäure zu bilden, oder 3mal so viel Sauerstoff, als erforderlich wäre, um den Kiesel in Kieselsäure zu verwandeln. Lässt man die so gesättigte Flüssigkeit mit der eingemengten Kieselsäure an einer mäßig warmen Stelle stehen, so verdunstet sie allmähig vollkommen, und die Kieselsäure verbindet sich wieder in dem Augenblicke der Verdunstung mit der Fluorwasserstoffsäure, deren Wasserstoff dabei wieder Wasser bildet. In Destillationsgefäßen bedarf dieser saure Körper einer weit höhern Temperatur, als Wasser, um verflüchtigt zu werden. Die Kieselsäure, welche bei der Bildung der flüssigen Kiesel-Fluorwasserstoffsäure abgeschieden wird; beträgt  $\frac{1}{3}$  von der in dem Fluorkiesel enthaltenen, so dass sich der Fluorwasserstoff mit einer Menge Fluorkiesel verbunden hat, welcher 2mal so viel Fluor enthält.

Die flüssige Säure hat einen rein sauren, durch nichts Besonderes ausgezeichneten Geschmack, und gleicht in dieser Hinsicht der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure u. a. Ihr ausgezeichnetster Charakter ist, mit neutralen Salzen, welche Kali, Natron und Lithion zur Basis haben, Niederschläge gewöhnlich von so gelatinösem Ansehen hervorzubringen, dass

Man sieht sie anfangs in der Flüssigkeit gar nicht bemerkt, und mit Salzen einen weissen, krystallinischen Niederschlag zu bilden, welcher sich nach einigen Augenblicken zeigt. Fast alle Salzbasen zersetzen diese Säure, wenn sie im Ueberchusse zugesetzt werden, indem sie Kieselsäure abscheiden und Fluormetalle bilden. Werden sie dagegen nur in der zur Sättigung der Fluorwasserstoffsäure erforderlichen Menge zugesetzt, so erhält man mit allen Salzbasen Doppelsalzen ähnliche Verbindungen, aus einem Fluormetalle bestehend, das chemisch mit einer Menge Fluorkiesel verbunden ist, welcher einmal so viel Fluor als das Fluormetall enthält; die meisten dieser Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Sie haben die ausgezeichnetste Analogie mit denjenigen, welche von Bor-Fluorwasserstoffsäure gebildet werden.

Verdünnte Kiesel-Fluorwasserstoffsäure kann bis zu einem gewissen Grade durch Abdunstung concentrirt werden, aber hierauf geht Fluorkieselgas weg und die Flüssigkeit wird immer reicher an Fluorwasserstoffsäure. Man kann diese Säure nicht ohne Wasser erhalten, d. h. es ist keine Verbindung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure mit Fluorkiesel bekannt, und bei einem höhern Grade von Concentration trennen sich beide. Dieser Umstand erklärt die paradoxe Erscheinung, dass, obgleich die flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure nicht im mindesten Glas angreift, dieselbe doch nicht auf Glas verdampft werden kann, weil dann dieses tief angegriffen wird; denn nachdem der Fluorkiesel in Gasform entwichen ist, so bleibt die Fluorwasserstoffsäure zurück, welche das Glas angreift. Wenn man deshalb prüfen will, ob eine saure Flüssigkeit Kiesel-Fluorwasserstoffsäure aufgelöst enthält, so braucht man blofs einen Tropfen davon auf einem Glase zu verdampfen, und hierauf die Stelle mit Wasser abzuspülen, welches dann einen nicht wegzuwaschenden Fleck hinterlässt. Dasselbe findet statt, wenn eine Flüssigkeit ein Fluorkiesel-Metall enthält, und dieselbe vor der Verdampfung mit Schwefelsäure oder selbst auch mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vermischt wird. Auch dieser Umstand, dass sich die Fluorwasserstoffsäure, in Ermangelung von Wasser, vom Fluorkiesel trennt, ist die Ursache, dass, wenn man Fluorkiesel-Metalle mit Schwefelsäure destillirt, man erst Fluorkiesel in Gasform und dann flüssige Fluorwasserstoffsäure erhält. Die beste Art,

diese Säure so concentrirt als möglich zu erhalten, ist deshalb, in etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure Pulver von Bergkrystall (krystallisirter Kieselsäure) aufzulösen, und, wenn nichts mehr aufgelöst wird, das Klare abzugießen. Ist die Flüssigkeit zu wenig verdünnt, so entweicht ein Theil Fluorkiesel als Gas.

Mehrere Chemiker waren der Meinung, dass die Kieselsäure, welche bei der Aufnahme des Fluorkiesels in Wasser abgeschieden wird, chemisch gebundenes Fluor enthalte; aber dieses ist nicht der Fall, denn es kann alle Fluorwasserstoffsäure mit Wasser ausgezogen werden, wiewohl dies langsam geht, und sie wird demnach nur mechanisch dadurch zurückgehalten, dass der gelatinöse Zustand der Kieselsäure verhindert, dass das Waschwasser alle die umschlossene flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure schnell wegspülen kann.

Die Kiesel-Fluorwasserstoffsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kieselsuperfluorid . . .	72,602 . . .	2
Fluorwasserstoffsäure . .	27,398 . . .	6

Atomgewicht  $2696,67 = 3 \text{ HFl} + 2 \text{ SiF}_3$ . Sie ist also, gleich der vorhergehenden, als eine gepaarte Fluorwasserstoffsäure zu betrachten, in welcher das Kieselsuperfluorid den Paarling vorstellt.

Die Fluorwasserstoffsäure bildet mit den Superfluoriden der meisten elektro-negativen Metalle gepaarte Säuren der Art, und alle diese Säuren bilden Salze, worin der Paarling der Fluorverbindung dem Radical der Base folgt. Kommt aber die Base im Ueberschuss hinzu, so wird der Paarling dadurch zersetzt, und man erhält ein Sauerstoffsalz und ein Fluorür. Zur Bildung dieser Salze ist es also erforderlich, dass die Base nicht in größerer Menge angewendet werde, als nöthig ist, um ein Fluorür mit der Fluorwasserstoffsäure zu bilden. Wegen dieser Neigung des Fluorkiesels, durch den Einfluss der Base zersetzt zu werden, haben alle diese Salze die Eigenschaft, die rothe Farbe des blauen Lackmuspapiers wieder herzustellen, dessen blaue Farbe aus der Verbindung des rothen Farbestoffs mit Alkali oder mit Kalkerde entsteht.

Die, so zu sagen, ungerade Zusammensetzung der Kiesel-Fluorwasserstoffsäure, dass sie nämlich 2 Atome Kieselsuper-

fluorid auf 3 Aequivalente Fluorwasserstoffsäure enthält, steht unter diesen gepaarten Säuren allein da. Da dieses Verhältniss ganz einfach werden würde, wenn die Kieselsäure nur 2 Atome Sauerstoff enthielte, und das Superfluorid also  $\text{SiFl}^2$  wäre, woraus für die gepaarte Säure die Formel  $\text{HFl} + \text{SiFl}^2$  folgen würde, so haben mehrere Chemiker angenommen, dass diese Formel auch die richtige sei. Dass es sich jedoch nicht so verhält, ersehen wir daraus, dass die Verhältnisse, nach welchen sich Aluminiumfluorid, Eisenfluorid und Zirkoniumfluorid mit Fluorkalium vereinigen, unter sich darin übereinstimmen, dass, wenn R das metallische Radical in diesen Fluoriden bedeutet, die Formel des Fluorids =  $\text{RFl}^3$  und die des Doppelsalzes mit Fluorkalium =  $2 \text{KFl} + \text{RFl}^3$  ist; aber mit dem Zirkoniumfluorid bildet Fluorkalium zwei Verbindungen, von denen die zweite =  $3 \text{KFl} + 2 \text{RFl}^3$  ist. Wird nun K gegen Si, d. h. Zirkonium gegen Kiesel ausgetauscht, so erhält man die Formel, welche dem Salz der Kiesel-Fluorwasserstoffsäure mit Kalium angehört, nämlich  $3 \text{KFl} + 2 \text{SiFl}^3$ . Diese Verbindungsweise hat also ihre Richtigkeit, und vielleicht lernt man in Zukunft noch viele andere ähnliche Beispiele kennen.

*Fluorkiesel und Borsäure.* Wenn man zu Kiesel-Fluorwasserstoffsäure Borsäure setzt, so wird Kieselsäure ausgefällt, aber selbst ein Ueberschuss von Borsäure fällt nicht den ganzen Gehalt aus. Wird krystallisirte Borsäure in Fluorkieselgas gebracht, so wird das Gas langsam absorbirt. Von vorglaster und feingeriebener Borsäure wird nichts aufgenommen. 100 Th. krystallisirte Borsäure nehmen 129 Th. Fluorkieselgas auf, was 1 Atom krystallisirter Borsäure und 1 Atom Kieselsuperfluorid oder  $\text{H}^3\text{B} + \text{SiFl}^3$  entspricht. Die gesättigte Verbindung ist ein weisses Pulver, welches beim Uebergiessen mit Wasser dieses abstößt. Nach einiger Zeit wird es indessen vom Wasser aufgenommen, wobei sich dieses gelinde erwärmt und  $\frac{3}{4}$  von der Kieselsäure der Verbindung in gelatinösem Zustand aufgelöst zurücklässt. Im Wasser löst sich dabei eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorkiesel in einem solchen Verhältniss auf, dass ersteres 3mal mehr Fluor enthält, als letzteres, und welche entstehen würde, wenn Kieselsäure zu Bor-Fluorwasserstoffsäure gesetzt und der Wasserstoff gegen Kiesel ausgetauscht würde, das heisst, sie besteht aus 1 Atom Fluorkiesel und 3 At. Fluorbor,  $\text{SiFl}^3 + 3 \text{BoFl}^3$ . Setzt man

zu dieser Auflösung eine Salzbasis, so wird Kieselsäure ausgefällt, und das Radical der Basis tritt an die Stelle des Kiesel-

## Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical.

### A. Mit binärem Radical.

#### 1. Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure ist von Scheele entdeckt worden. Man hat sie *Blausäure* genannt, weil sie aus Berlinerblau, einer Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid, erhalten wurde. Aus diesem Grunde nannte man sie im Lateinischen Acidum borussicum, unter welchem Namen man jedoch auch eine saure Verbindung der Cyanwasserstoffsäure mit Eisencyanür verstanden hat.

Im Pflanzenreich kommt sie in manchen Theilen von Pflanzen vor, z. B. in den bitteren Mandeln, in den Kernen der Früchte des Genus Prunus, in der Rinde und anderen Theilen von Prunus Padus, in den Blättern von Prunus Laurocerasus in der Manjokwurzel, u. s. w.

Scheele gab für die Bereitung derselben folgende Vorschrift: 2 Thle. Berlinerblau \*) werden  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 1 Theil rothem Quecksilberoxyd in 6 Thln. Wasser gekocht und während des Kochens beständig umgerührt. Das Quecksilber verbindet sich mit dem mit dem Eisen verbundenen Bestandtheil im Berlinerblau und wird im Wasser aufgelöst, indem Eisenoxyd ungelöst zurückgelassen wird. Die Auflösung, die einen metallischen Geschmack hat, wird abgeseiht, das Unaufgelöste aber mit 2 Theilen kochendem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt. Die erhaltene Lösung, welche nun Cyanquecksilber enthält, wird hierauf mit  $1\frac{1}{2}$  Theilen Eisenfeilspänen und  $\frac{1}{2}$  Schwefelsäure gemengt, und das Gemenge so lange umgeschüttelt, bis das Quecksilber sich ausgeschieden hat. Man gießt die Flüssigkeit sodann ab und destillirt sie bei gelinder Wärme in einem gut lutirten Apparate so lange, bis ein Viertel da-

\*) Dieses muss sehr fein gepulvert und, wenn es beim Reiben zusammenbackt, mit etwas Weingeist angefeuchtet werden, damit es recht fein gerieben werden kann.

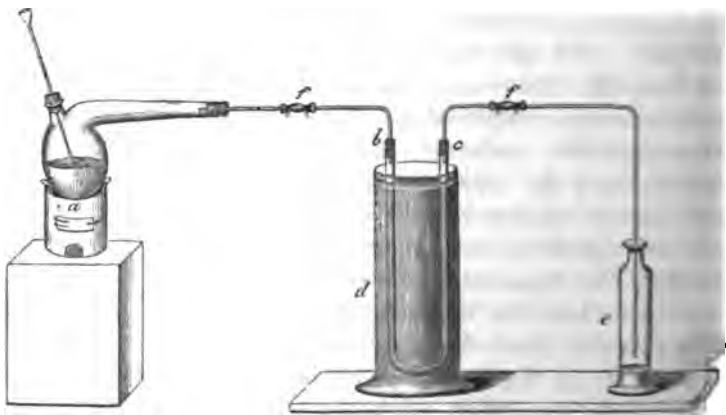
on übergegangen ist. Die Eisenfeilspäne entbinden Wasserstoff, indem sie sich oxydiren, der Wasserstoff zerlegt dabei die Quecksilber-Verbindung, und das Quecksilber wird in metallischer Gestalt niedergeschlagen. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem neugebildeten Eisenoxydul, und die Cyanwasserstoffsäure, welche dadurch entsteht, geht beim Destilliren mit dem Wasser über.

Die Kenntnisse, welche wir durch Scheele's Versuche über die Natur der Cyanwasserstoffsäure hatte, waren inlessen höchst unvollständig; die ausführlichste, sehr lehrreiche Arbeit darüber verdankt man Gay-Lussac. Nach seiner Angabe erhält man die Säure auf folgende Weise: In den Hals einer tubulirten Retorte wird das eine Ende einer  $\frac{3}{4}$  bis 1 Elle langen Glasröhre luftdicht befestigt, deren anderes Ende in einen kleinen Glaskolben eingepasst wird. Die Glasröhre füllt man erst zu einem Drittheil ihrer Länge mit grob gestoßenem Marmor, die zwei anderen Drittheile aber füllt man mit grob gepulvertem, geschmolzenen Chlorcalcium. In die Retorte wird feingeriebenes Cyanquecksilber eingelegt und mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen; dabei ist zu bemerken, dass man einen Ueberschuss von Cyanquecksilber anwende, um zu vermeiden, dass Chlorwasserstoffsäure mit übergehe. Zum Auffangen der mit der Cyanwasserstoffsäure etwa übergehenden Chlorwasserstoffsäure wird der Marmor in die Glasröhre eingelegt, von welchem die Chlorwasserstoffsäure aufgenommen wird, indem Kohlensäuregas ausgetrieben wird. Es geht aber dabei Cyanwasserstoffsäure verloren, die mit dem Kohlensäuregase verdunstet, und für welche man entweder an der Röhre oder noch besser an der Vorlage einen Ausgang haben muss, den man verschließen kann. Beim gelinden Erwärmen der Retorte destillirt die Cyanwasserstoffsäure über und condensirt sich zuerst zwischen den Marmorstücken in der Röhre, von wo aus man dieselbe dann durch gelinde Wärme zum Chlorcalcium, und von da in die Vorlage fortreibt, welche durch ein erkältendes Gemenge eiskalt erhalten werden muss.

Nach Vauquelin erhält man diese Säure noch leichter wenn man eine Glasröhre mit trockenem Cyanquecksilber füllt und an dem einen Ende Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, wobei Cyanwasserstoffsäure und Schwefelquecksilber gebildet

werden. Wenn man die Röhre dabei mit warmem Wasser umgiebt, so destillirt die Cyanwasserstoffsäure am andern Ende ab und kann hier in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen werden. Wenn man die Arbeit unterbricht, ehe noch die Zerlegung bis an das andere Ende der Röhre vorgerückt ist, so erhält man die Cyanwasserstoffsäure rein von Schwefelwasserstoffgas, und das Cyanquecksilber, welches dabei noch übrig bleibt, kann dann mit Wasser ausgezogen werden, und geht so nicht verloren.

Die zweckmäfsigste Darstellungsmethode dieser Säure ist ohne Zweifel das von Wöhler verbesserte Verfahren von Gautier. Man bereitet sich Cyankalium durch Schmelzen von entwässertem Kaliumeisencyanür oder besser durch Zusammenschmelzen von 8 Thln. dieses Salzes mit 3 Thln. reinem kohlehaltigen kohlsauren Kali (geglühtem Weinstein) und 1 Thl. feinem Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel, pulvert die Masse noch warm und übergießt sie in einem verschließbaren, ganz anzufüllenden Gefäße mit etwa ihrer 6fachen Gewichtsmenge Wassers. Nachdem sich das Cyankalium aufgelöst und das metallische Eisen abgesetzt hat, gießt man die Lösung, wenn sie sich geklärt hat, durch die Trichterröhre in die Retorte *a* des hier abgebildeten Apparats. Die Re-



torte ist vermittelst einer Röhrenleitung mit dem zweischenkeligen Rohr *b c* verbunden. Jeder Schenkel dieses Rohrs ist ungefähr 18 Zoll lang und  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll weit. Es ist mit



kleinen Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt, mit Ausnahme der ersten  $\frac{1}{3}$  von *b*, welches kleine Stückchen von dem obigen schwarzen Cyankalium enthält. Dieses Rohr steht in einem gleich hohen cylindrischen Gefäße *d*. Von dem Schenkel *c* aus geht eine lange und ziemlich enge, rechtwinklig oder sonst beliebig gebogene Gasleitungsröhre in das Gefäß *e*. Durch die Kautschuckgelenke *ff* wird die Röhrenleitung bei weitem weniger zerbrechlich. Wenn der Apparat auf diese Weise zusammengefügt ist und alle Verbindungen und Körke vollkommen dicht schliessen, füllt man den Cylinder *d* mit eiskaltem Wasser und setzt die zur Aufnahme der Blausäure bestimmte schmale und hohe Flasche *e* bis an den Hals in Eis oder Schnee, am besten in ein Gemenge von Schnee und Kochsalz. Alsdann gießt man durch die Trichterröhre zu der Cyankaliumlösung in der Retorte nach und nach in kleinen Antheilen ein wieder erkaltetes Gemische von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser. Auf 2 Thle. geschmolzener Cyankaliummasse nimmt man 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Die Masse in der Retorte erhitzt sich dabei so, dass sie von selbst in's Sieden geräth, daher man nur in längeren Zwischenräumen die Säure zugießen darf, und zwar mit der Vorsicht, dass man nicht Luft mit eingießt. Vielleicht ist es zweckmäßiger, statt der Schwefelsäure eine concentrirte Lösung von Weinsäure anzuwenden. Während des Eingießens der Säure entwickelt sich schon eine große Menge von Blausäure, welche von der Luft im Apparat weggeführt werden würde. Um sie zurückzuhalten, steht das Chlorcalciumrohr in kaltem Wasser und das Condensationsgefäß in Eis. Wenn alle Säure eingegossen ist und die Flüssigkeit nicht mehr von selbst siedet, lässt man vermittelst eines Hebers das kalte Wasser aus dem Cylinder *d* auslaufen und füllt ihn statt dessen mit Wasser von 30° bis 35°. Hierdurch wird die in dem Chlorcalcium anfänglich condensirte Blausäure verflüchtigt und geht in das Gefäß *e*. Zugleich bringt man durch untergelegtes Feuer die Masse in der Retorte wieder in gelindes Sieden und unterhält dieses so lange, als noch Blausäure übergeht. Dabei kann man auch das Ableitungsrohr *f*, wenn man es dazu geeignet gebogen hat, seiner Länge nach mit Eis umgeben, wodurch die Blausäure um so sicherer condensirt wird. Ohne Anwendung von Eis darf man es nicht wagen, die wasserfreie

Blausäure darzustellen, wie denn überhaupt diese Operation und alle Versuche mit diesem Körper die größte Vorsicht und Umsicht erfordern.

Noch eine andere Darstellungsweise, von Pelouze angegeben, verdient wegen ihres wissenschaftlichen Interesses erwähnt zu werden, wiewohl man dadurch nur eine mit Wasser verdünnte Säure erhält. Ein Atom krystallisirtes ameisen-saures Ammoniak, bestehend aus 1 At. Ameisensäure, 1 Doppelatom Ammoniak und 1 At. Wasser, enthält die Elemente in denselben absoluten und relativen Quantitäten, wie eine Verbindung von 1 At. Cyanwasserstoffsäure und 4 At. Wasser, und hat dieselbe Neigung zu Veränderungen, wie wir sie bei den Körpern, welche Cyansäure hervorbringen, kennen gelernt haben. In der That, wird das ameisen-saure Ammoniak in einer Retorte erhitzt, so findet man, dass es bei  $+ 120^{\circ}$  schmilzt, dass es bei  $+ 140^{\circ}$  eine geringe Menge Ammoniak verliert, und dass es bei einer Temperatur zwischen  $+ 180^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  in eine Verbindung von 1 At. Cyanwasserstoffsäure mit 4 At. Wasser verwandelt wird und überdestillirt.

Die reine, wasserfreie Cyanwasserstoffsäure hat folgende Eigenschaften: Sie ist eine farblose, sehr flüchtige, tropfbare Flüssigkeit, von einem starken, dem der bitteren Mandeln ähnlichen Geruche, schmeckt anfangs kühlend, dann brennend und erregt hinterher im Schlunde einen starken Geschmack nach bitteren Mandeln und ein unangenehmes Gefühl. Ihr spezifisches Brechungsvermögen ist nach Cooper = 0,0055. Ihr spezifisches Gewicht ist bei  $+ 7^{\circ}$  Temperatur 0,7058, und bei  $+ 18^{\circ}$  = 0,6969. Sie kocht bei  $26^{\circ},5$ , und wird bei  $- 15^{\circ}$  fest, indem sie Krystallgestalt annimmt, die zuweilen den feinstrahligten Krystallisationen des salpetersauren Ammoniaks nicht unähnlich ist. Sie verdunstet an der Luft mit solcher Schnelligkeit, dass sie selbst bei  $+ 20^{\circ}$  eine Kälte hervorbringt, welche hinreichend ist, ihr feste Gestalt zu geben. Sie soll jedoch, nach Schultz, hierbei nicht erstarren, wenn sie vollkommen wasserfrei ist, in welchem Fall sie noch bei  $- 49^{\circ}$  liquid bleiben soll. Bei einer Temperatur von  $+ 26^{\circ},5$  ist sie gasförmig und hat, nach Gay-Lussac, ein spezifisches Gewicht von 0,9476. Sie röthet das Lackmuspapier schwach. Sie ist sowohl in Gasgestalt, als innerlich genommen, eines der heftigsten Gifte, mit welchem man mit der größten Vorsicht

umgehen muss. Ihre Flüchtigkeit macht sie um so gefährlicher, wie unter anderen das warnende Beispiel jenes Chemikers zeigt, der nach 2 Stunden in Folge der giftigen Wirkungen der Cyanwasserstoffsäure starb, weil er bei der Bereitung dieser Säure zufällig etwas davon auf den bloßen Arm gebracht hatte, durch dessen Wärme dieselbe schnell verdunstet war. Auch die nach Scheele's Vorschrift bereitete wässrige Cyanwasserstoffsäure, und die, welche man durch Destilliren der Blätter des Kirschlorbeers mit Wasser erhält, ist ein sehr starkes Gift, und das Verschlucken einer geringen Menge davon zieht in ganz kurzer Zeit den Tod nach sich. Seitdem man eine Auflösung der Cyanwasserstoffsäure in Wasser in der Heilkunde anwendet, war es wichtig, eine Methode aufzufinden, wodurch diese Auflösung leicht und stets von gleichem Blausäuregehalt erhalten werde. Das Verfahren, welches man zuerst anwandte, bestand darin, dass man Cyanquecksilber bis zur Sättigung in kaltem Wasser auflöste, und diese Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzte, bis alles Quecksilber ausgefällt war. Das überschüssige Schwefelwasserstoffgas wurde durch etwas kohlen-saures Bleioxyd weggenommen; man liefs die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche sich klären, und goss dann das Klare ab. Die so erhaltene Säure soll übrigens stets Spuren von so genannter Schwefelcyanwasserstoffsäure und Blei enthalten. Eine in jeder Hinsicht bessere Methode ist die von Wackenroder angegebene. Man bringt 10 Theile (z. B. Grammen) feingeriebenes, reines Cyaneisenkalium in einen Glaskolben, und giefst darauf ein Gemenge von 12 Theilen concentrirter, salpetersäurefreier Schwefelsäure mit 20 Theilen Wasser. Die Oeffnung des Kolbens wird mit einem guten Kork verschlossen, der ein Sicherheitsrohr, welches Quecksilber enthält, und ein Gasableitungsrohr aufnimmt, dessen längster Schenkel gerade und so lang ist, dass, wenn während der Operation ein Zurücksaugen in den Kolben vorkommen sollte, die Flüssigkeit nicht leichter durch dieses Rohr als die Luft durch das Quecksilberrohr eindringt. Dieser längere Schenkel wird bis auf den Boden einer Flasche geführt, welche eine so enge Oeffnung hat, dass diese durch das Rohr fast ausgefüllt wird. In diese Flasche sind vorher 72 Theile Wasser, oder 70 Theile Wasser und 2 Theile Alkohol eingegossen. Der Kolben wird gelinde mit ei-

ner Lampe erhitzt, so dass die Hitze genau regulirt werden kann. Dieselbe ist mit einem Schirm umgeben, um zufälligen Luftzug zu verhindern. Im Anfange der Destillation geht fast nur gasförmige Cyanwasserstoffsäure über, aber späterhin folgt auch viel Wasser mit. Die Destillation wird fortgesetzt, bis der Inhalt der Flasche sich bis auf 88 Theile vermehrt hat, weshalb man vorher nach der Ausmessung der Flasche auswendig ein Zeichen gemacht hat, um sie zur rechten Zeit abnehmen zu können. Diese Destillation dauert 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Das Liquidum enthält nun 2 Procent von seinem Gewichte an Cyanwasserstoffsäure, welches der Gehalt ist, der im Allgemeinen von derselben gefordert wird, wenn sie zu medicinischen Zwecken angewendet werden soll. Man darf sich jedoch niemals darauf verlassen, diese Operation mit der vollkommenen Genauigkeit ausgeführt zu haben, dass die Säure genau diesen Gehalt besitzt, sondern man muss sie nach jeder Bereitung einer Prüfung unterwerfen. Zu diesem Zweck wägt man eine kleine Quantität von der Säure ab, z. B. 3 Grammen, setzt 90 Grammen Wasser hinzu und fällt das Gemenge mit einer Lösung von neutralem (vorher geschmolzenem) salpetersauren Silberoxyd, welches man im kleinen Ueberschuss hinzufügt. Dadurch wird Cyansilber abgeschieden, welches man auf einem vorher im getrockneten Zustande gewogenen Filtrum (M. s. hierüber die Artikel Analyse und Filtrum im letzten Theile) sammelt, und nach dem Auswaschen und Trocknen mit dem Filtrum wägt. 100 Theile von diesem trocknen Niederschlage entsprechen 20,416 Theilen Cyanwasserstoffsäure, wonach man also leicht berechnen kann, ob die Operation die Säure von richtigem Gehalt gegeben hat. Ist die Säure zu stark, so kann man leicht berechnen, wieviel Wasser man ihr noch zuzusetzen hat, um sie in ihrer richtigen Stärke zu erhalten. Daher ist es besser, die Operation nicht so weit fortzusetzen, dass man völlig 88 Theile bekommen hat, sondern man setzt lieber das nach der Prüfung und Berechnung ihr noch fehlende Wasser zu. Denn wenn sie zu schwach ist, so ist es viel schwieriger, den richtigen Gehalt an Cyanwasserstoffsäure in ihr zu erreichen. Verlangt man eine stärkere Säure, so gießt man eine danach berechnete geringere Quantität Wasser in die vorgesetzte Flasche.

Die Flüssigkeit, welche in dem Kolben zurückbleibt, ent-

hält eine Lösung von saurem schwefelsauren Kali, gemengt mit einem weißgrauen oder zuweilen blaugrauen Niederschlag, der eine Verbindung von Eisencyanür mit Cyankalium ist, in welcher das letztere dreimal so viel Eisencyanür aufgenommen hat, als in dem gewöhnlichen sogenannten Blutlaugensalz. Diese Verbindung lässt sich nicht durch die Schwefelsäure zersetzen.

Die erhaltene Cyanwasserstoffsäure ist immer ein wenig mit Formylsäure verunreinigt, hervorgebracht durch den katalytischen Einfluss der Schwefelsäure auf die Cyanwasserstoffsäure in Verbindung mit dem Wasser, wodurch gleichzeitig Ammoniak, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt, und Formylsäure entsteht, die während der Destillation übergeht. Diese Einmischung ist jedoch für die Anwendung des Praeparats ganz unschädlich, und sie scheint außerdem die Ursache zu sein, weshalb die so bereitete Säure aufbewahrt werden kann, ohne dass sie eine freiwillige Zerstörung erleidet, auch wenn sie längere Zeit völlig dem Einfluss des Tageslichts ausgesetzt wird. Wendet man zum Austreiben der Cyanwasserstoffsäure, anstatt der Schwefelsäure, Phosphorsäure an, so erhält man eine formylsäurefreie Cyanwasserstoffsäure, die aber in wenigen Tagen anfängt dunkel zu werden und dann in kurzer Zeit ganz zerstört ist.

Da man bei der eben beschriebenen Operation nicht mehr als  $\frac{2}{3}$  von der Cyanwasserstoffsäure erhält, welche aus dem in dem Salze enthaltenen Cyankalium gebildet werden kann, so ist es vortheilhafter, dass man vorher durch Glühen des Cyaneisenkaliums in einem Gefäße, in welchem es gegen den Zutritt der Luft geschützt ist, das Eisencyanür zerstört und dann den kohligen Rückstand zur Entwicklung der Cyanwasserstoffsäure durch verdünnte Schwefelsäure anwendet, indem man dann  $\frac{1}{3}$  Cyanwasserstoffsäure mehr aus demselben Salz erhält. Zur Auffangung des Gases wendet man eine gleich große Menge Wassers an, und man bekommt dann eine Säure, die 3 Procent Cyanwasserstoffsäure enthält, und welche nach jeder Prüfung bis zu 2 Procent verdünnt wird.

Zum medicinischen Gebrauch bereitet man auch öfters eine Cyanwasserstoffsäure von bestimmter Stärke auf die Weise, dass man eine gewisse Gewichtsmenge Cyankalium in einer bestimmten Quantität Wassers auflöst und die Lösung mit so

viel krystallisirter Tartrylsäure vermischt, als erforderlich ist, um mit dem aus dem Cyankalium entstehenden Kali zweifach tartrylsaurer Kali zu bilden. Das tartrylsaure Salz, *Cremor tartari*, ist schwerlöslich in Wasser und schlägt sich deshalb daraus nieder, während die Flüssigkeit Cyanwasserstoffsäure aufgelöst enthält, aufer ein wenig sauren tartrylsauren Kalis, welches hier eine unschädliche Einmischung ist.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure wird sehr schnell zersetzt, selbst in vollkommen verschlossenen Gefäßen, und sogar wenn sie vor dem Zutritt der Luft ganz bewahrt wird, wie z. B. im luftleeren Raume des Barometers. Gay-Lussac führt an, dass sie zuweilen schon in Zeit von einer Stunde vor sich gegangen sei, dass er sie aber auch zuweilen 14 Tage lang ohne eine Spur von Zersetzung habe aufbewahren können. Die Ursache dieses ungleichen Verhaltens scheint darin zu bestehen, dass, wenn die Säure eine geringe Menge von einer Sauerstoffsäure, z. B., wie wir im Vorhergehenden gesehen haben, Formylsäure enthält, diese dieselbe gegen Zerstörung schützt, gleichwie dies mit dem Wasserstoffsuperoxyd der Fall ist, wenn dieses eine kleine Portion von einer Säure enthält. Die Verwandlung fängt damit an, dass sie eine röthlichbraune Farbe annimmt, die nach und nach dunkler wird, und dann setzt sich in Kurzem eine schwarzbraune Masse ab, welche sowohl Wasser als Säuren stark färbt und nach Ammoniak riecht. War die Flasche nicht gut verschlossen, so bleibt zuletzt nichts als jene schwarzbraune Substanz zurück, die sich auch in Auflösungen des Cyangases sowohl in Wasser als auch in Alkohol bildet. Was dieser schwarze Körper eigentlich ist, hat man noch nicht genau untersucht. Er liefert nach dem Austrocknen, wenn man ihn in einem Destillationsgefäße erhitzt, ein wenig kohlen-saures Ammoniak, und lässt Paracyan zurück. Zu gleicher Zeit bildet sich hierbei Cyanammonium, welches sich verflüchtigt, und enthielt die Säure Wasser, so bildet sich auch ameisen-saures Ammoniak, in Folge eines Verwandlungs-Processes in umgekehrter Ordnung, wie der, dessen oben bei der Bereitung der Säure erwähnt wurde. Ein beständiges Gas entwickelt sich bei dieser Zersetzung nicht. — Die mit Wasser verdünnte Cyanwasserstoffsäure lässt sich lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren, wenn man sie vor dem Lichte schützt, was man leicht erreicht, wenn man sie in ei-

in einer mit schwarzer Oelfarbe überzogenen Flasche aufbewahrt. Sobald man diesen Ueberzug wegnimmt, zersetzt sie sich in wenigen Tagen, selbst wenn man die Flasche jahrelang nicht geöffnet hatte; so dass also blofs dem Licht, und nicht auch der Luft diese Wirkung zuzuschreiben ist.

Wenn man Schwefel in Cyanwasserstoffsäuregas erhitzt, so absorbirt er dasselbe, und es entsteht, wenn er sich damit gesättigt hat, eine feste Verbindung von gelblicher Farbe mit Spuren eines krystallinischen Gefüges, die sich in Wasser auflöst und die Bleisalze nicht fällt, mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden sich aber zu eigenen, bis jetzt noch nicht untersuchten Salzen verbindet. Phosphor, in Cyanwasserstoffsäuregas erhitzt, wird unverändert sublimirt. Leitet man das Gas über glühendes Eisen, so wird es größtentheils zerlegt; um das Eisen herum setzt sich Kohle ab, und dabei wird ein aus gleichen Mafstheilen Wasserstoffgas und Stickstoffgas bestehendes Gasgemenge mit etwas unzersetzter Cyanwasserstoffsäure entwickelt, welches sich auffangen lässt. Wenn man Kalium in Cyanwasserstoffsäuregas erhitzt, so absorbirt es das Gas und lässt eine Menge Wasserstoffgas zurück, welche der Hälfte des Volumens der Säure gleich ist. Die Cyanwasserstoffsäure wird dabei zerlegt, und das Kalium verbindet sich mit dem Cyan, während der ganze Wasserstoff ausgeschieden wird.

Die Cyanwasserstoffsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.	Procente.	Aequivalente.
Kohlenstoff . .	44,220	.. 2	Cyan . . . .	96,327 . . . . 1
Stickstoff . . .	52,107	.. 2	Wasserstoff	3,673 . . . . 1
Wasserstoff . .	3,673	.. 2		

Atomgewicht  $339,76 = H + C^2N^2$ , oder  $H\text{Cy}$ . In Gasform besteht sie, wie im Allgemeinen die Wasserstoffsäuren, aus 1 Volumen von dem Gas des Salz bilders und 1 Vol. Wasserstoffgas, ohne Condensation verbunden zu 2 Volumen, wonach ihr specifisches Gewicht  $= 0,93765$  wird, was mit Gay-Lussac's Angabe so nahe, als man erwarten kann, übereinstimmt, insofern derselbe die Bestimmung auf einem indirecten Wege gemacht hat.

Von den stärkeren Säuren wird die Cyanwasserstoffsäure zersetzt, unter Bildung von Ameisensäurem Ammoniak. Das Ammoniak verbindet sich mit der stärkern Säure und die Ameisensäure kann abdestillirt werden.

Die Alkalien werden von der Cyanwasserstoffsäure reducirt und ihr Radical tritt mit Cyan in Verbindung. Diese Verbindungen reagiren und schmecken alkalisch und also auch nach Cyanwasserstoffsäure, indem selbst das Reactionsmittel und das Organ des Geschmacks die Oxydation des alkalischen Radicals und die Bildung der Cyanwasserstoffsäure herbeiführen. Die auf diese Weise gebildeten Cyanmetalle erhalten sich in trockenem Zustand vollkommen unzersetzt; werden sie aber feucht, oder löst man sie in Wasser auf, so zersetzen sie sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur allmählig, und ganz rasch, wenn man die Auflösung kocht. Die Base vereinigt sich mit Ameisensäure, und es entwickelt sich Ammoniak. Hat die Kohlensäure der Luft Zutritt, so wird zugleich eine gewisse Menge Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben, und es bildet sich in der Flüssigkeit ein kohlen-saures Salz. Cyankalium kann, durch Kochen in einem Destillationsgefäß, gänzlich in ameisen-saures Kali und Ammoniak verwandelt werden. Die Cyanwasserstoffsäure ahmt die Fluorwasserstoffsäure darin nach, dass sie mit vielen Cyanmetallen gepaarte Cyanwasserstoffsäuren bildet, in welchen der Wasserstoff der Cyanwasserstoffsäure gegen Radicale von Basen ausgewechselt werden kann, welche der Wasserstoff dann reducirt unter Bildung von Wasser, ohne dass die Sauerstoffbase, wenn sie im Ueberschuss hinzukommt, auf das mit der Cyanwasserstoffsäure als Paarling verbundene Cyanmetall einwirkt. Diese gepaarten Cyanwasserstoffsäuren sind meistens stärker elektronegativer, als die Cyanwasserstoffsäure allein; sie schmecken sauer und röthen Lackmuspapier, widerstehen viel besser der Zerstörung als die freie Säure, und ihre Salze sind weit dauerhafter als die einfachen Cyanüre. Die merkwürdigsten davon sind bis jetzt die, welche die Cyanwasserstoffsäure mit Eisencyanür und mit Eisencyanid bildet.

Bei höherer Temperatur wird das Cyanwasserstoffsäuregas von kaustischem Baryt und kaustischem Kali zerlegt, und zwar auf die Weise, dass, wenn man das Gas über diese Körper bei dunkler Rothglühhitze leitet, der Kohlenstoff und Stickstoff (Cyan) verschluckt, das Wasserstoffgas aber ausgeschieden wird. Das Alkali oder die Erde enthält nun ein Cyanür und ein cyansaures Salz. Die leichter zerlegbaren Oxyde hingegen werden bei der Glühhitze vom Cyanwasserstoffsäuregas reducirt.



cirt, und die Metalle mit Kohlenstoff verbunden, wobei Wasser, Kohlensäuregas und Stickgas, oder mitunter auch Stickoxydgas, entwickelt wird.

Die aus Pflanzenstoffen gewonnene Cyanwasserstoffsäure wird in höchst geringen Mengen als Gewürz angewendet, um gewissen Speisen oder Liqueurarten den eigenthümlichen angenehmen Geschmack der bitteren Mandeln zu ertheilen. Auch diese wird, gleich der aus Cyanüren bereiteten, als kräftiges inneres Arzneimittel angewendet. Ihre sehr giftigen Eigenschaften erfordern aber hierbei große Vorsicht. Bei Vergiftungen damit zeigt sich das verdünnte kaustische Ammoniak als bestes Gegengift. Thiere, welche man mit dieser Säure vergiftet hatte und die schon todt zu sein schienen, wurden durch die Anwendung des Ammoniaks wieder hergestellt. Zur Entdeckung der Cyanwasserstoffsäure in den Leichen von Menschen oder Thieren, welche in Folge einer solchen Vergiftung gestorben sind, giebt Lassaigue folgende Methode an: Man zerschneidet den Magen in Stücke, vermischt diese, so wie den Inhalt desselben, mit ein wenig Wasser, und destillirt bei gelinder Wärme. Wenn ungefähr  $\frac{1}{8}$  vom zugesetzten Wasser übergegangen ist, nimmt man das Destillat ab, und fügt einen Tropfen kaustisches Kali und gleich darauf eine kleine Menge aufgelösten schwefelsauren Kupferoxyds hinzu. Es entsteht ein Niederschlag, der durch das Alkali bewirkt wird, der aber auch Kupfercyanür enthält, wenn sich in der abdestillirten Flüssigkeit Cyanwasserstoffsäure befand. Durch Hinzufügung von einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure wird das Kupferoxydhydrat aufgelöst, und das Cyanür bleibt mit weißer Farbe zurück. Enthielt die Flüssigkeit keine Blausäure, so wird sie hierbei vollkommen klar. Nach Lassaigue's Angabe soll man auf diese Weise in einer Flüssigkeit die Gegenwart von Blausäure noch deutlich erkennen, wenn sie nur  $\frac{1}{20000}$  vom Gewicht derselben ausmacht. Eisensalze sollen sie dagegen nur merkbar anzeigen, wenn sie  $\frac{1}{10000}$  vom Gewicht der Flüssigkeit ausmacht. Immer haben jedoch diese den Vortheil, dass ihre Reaction zugleich charakteristisch ist, während die mit dem Kupfersalz auch stattfinden würde, wenn das Destillationsproduct ein wenig Jodwasserstoffsäure enthielte. Grotthufs empfahl das neutrale salpetersaure Silberoxyd als bestes Reagens zur Entdeckung kleiner Mengen Blausäure; die-

ses Salz findet aber nur da eine Anwendung, wo keine Verbindungen anderer Salzbilder gegenwärtig sind, wenn man z. B. prüfen will, wieviel Cyanwasserstoffsäure in einer wässrigen Lösung derselben enthalten ist.

## 2. Mellan und Mellanwasserstoffsäure.

Das Mellan ist ein aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetztes Radical, welches von Liebig entdeckt worden ist. Derselbe nannte es anfangs *Melon* und nachher *Mellon*. Ich mache die für die aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzten Radicale angenommene Aenderung in der letzten Sylbe, und nenne es *Mellan*.

Das Mellan wird erhalten, wenn man einen Körper, den ich bald nachher anführen werde, und welcher ebenfalls von Liebig entdeckt und von ihm Schwefelcyan genannt worden ist, in einem Destillationsgefäße bis zum anfangenden Glühen erhitzt, wobei Schwefelkohlenstoff abdestillirt, Schwefel sublimirt wird, und das Mellan in der Retorte zurückbleibt. Noch besser wird es hervorgebracht, wenn man Rhodankalium (gewöhnlich Schwefelcyankalium genannt) zu einem feinen Pulver zerreibt, dann mit der doppelten Gewichtsmenge wasserfreien Kochsalzes vermischt, dieses Gemenge in eine an einem Barometerrohre ausgeblasene Kugel, oder, wenn man gröfsere Mengen bereiten will, in ein Porzellanrohr bringt, und trocknes Chlorgas hindurch leitet, bei anfänglich sehr gelinder Erhitzung, die dann allmählig vermehrt wird bis zum gelinden Glühen. Die Gegenwart des Kochsalzes dient nur zur Vermehrung der Berührungspunkte zwischen dem Rhodankalium und dem Chlorgase. Die gelindere Erhitzung im Anfange hat zum Zweck, dass das Rhodankalium nicht schmilzt, bis die Zersetzung so weit vorgeschritten ist, dass es nicht mehr schmelzbar ist. Während dieser Operation werden Chlorcyan und Chlorschwefel gebildet, die sich verflüchtigen und condensirt in einer passenden Vorlage aufgesammelt werden können. Das Kalium in dem Rhodankalium vereinigt sich mit Chlor, und in der erhitzten Masse bleibt Chlornatrium und Chlorkalium zurück, mechanisch gemengt mit dem neugebildeten Mellan. Die Salze werden in Wasser aufgelöst, und das Mellan ausgewaschen und getrocknet.

Auf diese Weise erhalten ist es ein gelbes Pulver, vermag gelindes Glühen ohne sich zu zersetzen; erhitzt man es aber bis zum völligen Rothglühen, so wird es zerstört, wobei es sich gänzlich verflüchtigt und in ein Gemenge von 3 Volumen Cyangas und 1 Vol. Stickgas verwandelt. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, so wie in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure. Von Salpetersäure wird es aufgelöst, aber dabei zersetzt, unter Bildung der bereits angeführten Modification der Cyanurensäure, welche Liebig Cyanylsäure genannt hat. Es wird auch von kaustischem Kali in Wasser aufgelöst, wenn man es in gelinder Wärme mit einer mäfsig concentrirten Lösung davon digerirt. Die Lösung ist gelb und enthält Mellankalium aufgelöst. Ob dabei der Sauerstoff des Kali's, analog dem Verhalten anderer Salzbilder, eine Portion von dem Mellan zu Mellansäure oxydirt, oder ob er eine Portion Mellan auf andere Weise zersetzt, ist nicht untersucht worden. Erhitzt man es mit Kalium, so vereinigt es sich damit unter Feuererscheinung, wodurch ein Haloidsalz, Mellankalium, entsteht, welches in siedendem Wasser aufgelöst werden kann, aber in kaltem Wasser schwer löslich ist. Wird das Mellan mit Bromkalium, Jodkalium oder mit Rhodankalium gemengt und damit erhitzt, so treibt es das Brom oder Jod aus, aber das Rhodan, welches nicht flüchtig ist, wird zerstört, und Mellankalium bleibt zurück.

Das Mellan besteht nach Liebig's Untersuchungen aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	38,893	6
Stickstoff . . .	61,107	8

Atomgewicht 1158,86 = C<sup>6</sup>N<sup>8</sup>. Durch doppelte Zersetzung kann es vom Kalium auf andere Metalle übertragen werden, wenn man die Auflösungen der neutralen Salze derselben mit einer Lösung des Mellankaliums in siedendem Wasser versetzt. Die meisten dieser Verbindungen sind unlöslich, einige nur schwer löslich. Sie sind bis jetzt wenig untersucht.

Die *Mellanwasserstoffsäure* ist von L. Gmelin entdeckt worden. Sie wird erhalten, wenn man eine Lösung von Mellankalium in siedendem Wasser mit einer Säure mischt, wodurch sich das Kalium auf Kosten des Wassers oxydirt und das Mellan sich mit dem Wasserstoff desselben vereinigt und

in Gestalt eines grauweißen, gelatinösen Niederschlags, welcher der Thonerde höchst ähnlich ist, abscheidet. Am leichtesten wird sie erhalten, wenn man das Mellan mit einer mäßig concentrirten Lösung von kaustischem Kali übergießt und dann damit einige Stunden lang bei einer Temperatur zwischen  $+ 40^{\circ}$  und  $+ 50^{\circ}$  in Berührung lässt. Man erhält dadurch eine gelbe Lösung, die stark alkalisch reagirt und schmeckt. Sie wird mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Ungelöste auf dem Filtrum ist größtentheils Mellankalium, welches von siedendem Wasser aufgelöst wird mit Zurücklassung von unangegriffenem Mellan. Die durchgegangenen Flüssigkeiten werden vermischt mit Salzsäure äußerst schwach übersättigt und in gelinder Wärme bis zur Trockne verdunstet. Dadurch verliert die Mellanwasserstoffsäure ihre gelatinöse Beschaffenheit, in Folge welcher sie sonst schwierig auszuwaschen ist. Die trockne Masse wird mit ein wenig Wasser angerührt, in welchem sich das Salz auflöst, auf ein Filtrum gebracht und, da die Säure etwas in Wasser auflöslich ist, der rückständige Salzgehalt daraus mit wasserhaltigem Alkohol ausgewaschen.

Die getrocknete Mellanwasserstoffsäure bildet ein gelbweißes Pulver, ist geruch- und geschmacklos, und röthet befeuchtetes Lackmuspapier, wenn man sie darauf legt. In starker Hitze wird sie citronengelb, und in einer noch höheren Temperatur entwickelt sich daraus Cyanammonium, während sich ein weißer noch nicht untersuchter Körper sehr nahe an der am stärksten erhitzten Stelle sublimirt, ohne dass etwas dabei zurückbleibt. Sie ist etwas löslich in kaltem Wasser und noch mehr in siedendem, aus dem sie zwar beim Erkalten nicht wieder abgeschieden wird, aber die Flüssigkeit wird mäßig. Verdunstet man die Lösung, so bleibt sie in Gestalt einer weißen Haut zurück. Von Alkohol wird sie höchst unbedeutend aufgelöst. Mit concentrirter Schwefelsäure und mit Salpetersäure bildet sie eine Lösung, aus der sie durch Wasser unverändert wieder niedergeschlagen wird. Aus kohlensauren Alkalien treibt sie beim Kochen die Kohlensäure aus. Sie ist noch nicht analysirt worden, und man hat nur aus dem ganzen Verhalten geschlossen, dass sie aus 1 Aequiv. Mellan und 1 Aequiv. Wasserstoff bestehe. In diesem Falle wäre sie aus 98,935 Mellan und 1,065 Wasserstoff zusammengesetzt, mit dem Atomgewicht = 1171,34.

## B. Wasserstoffsäuren mit ternärem Radical.

### 1. Rhodan und Rhodanwasserstoffsäure.

Diese Säure wurde, als man sie zuerst entdeckte, *Blutäure* genannt, weil man sie in Gestalt eines Kalisalzes bei der Bereitung des Blutlaugensalzes erhielt. Nachher bekam sie den wissenschaftlichen Namen *Schwefelcyanwasserstoffsäure* und den Trivialnamen *Schwefelblausäure*, weil der zusammengesetzte Salzbilder, welcher darin mit Wasserstoff verbunden ist, die Grundstoffe in einem solchen Verhältnisse enthält, dass er als eine Verbindung von 1 Aequivalent Cyan mit 2 Atomen Schwefel betrachtet werden kann. Er enthält also 1 Atom Schwefel mehr, als der Zusammensetzung der Cyansäure proportional sein würde. Da er außerdem die Eigenschaften eines zusammengesetzten Salzbilders hat, und nicht die eines Sulfids, so muss er auch nicht so benannt werden, als wäre er ein Sulfid, sondern er muss einen eigenen Namen haben. Ich habe ihn *Rhodan* genannt, von *ῥόδινος*, roth, indem ich dabei der Veranlassung folgte, wodurch der Name Cyan entstanden ist, dessen Verbindung mit Eisen eine blaue Farbe annimmt, während das Rhodan mit dem Eisen eine blutrothe Verbindung bildet, wenn Eisenoxyd und Rhodanwasserstoffsäure in Berührung kommen. Diese Veränderung in der Benennungsweise war um so nothwendiger, da es noch einen zusammengesetzten Salzbilder giebt, der als eine Verbindung des Cyans mit noch mehr Schwefel, und daher ebenfalls als ein Schwefelcyan betrachtet werden kann. Im Uebrigen scheint bestimmt angenommen werden zu können, dass die Grundstoffe in einer Schwefelverbindung, welche die Rolle eines zusammengesetzten Radicals spielt, in einer andern wechselseitigen Ordnung verbunden sein müssen, als in einer solchen, welche die Eigenschaften der gewöhnlichen Sulfurete besitzt.

Der zusammengesetzte Salzbilder, das Rhodan, hat nicht in isolirter Form dargestellt werden können. Versucht man ihn in seinen Verbindungen mit Metallen oder mit Wasserstoff abzutheiden, so dass er dabei nicht Gelegenheit hat, sich mit einem andern Körper zu vereinigen, so zerfällt er auf die Weise, dass in Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs andere Verbindungen

eingeht, während sich aller Schwefel mit dem Rest davon zu einem schwefelreicheren, zusammengesetzten Salz bildet, dem Xanthan vereinigt. Ueber das Rhodan im isolirten Zustande wissen wir also nichts mehr, als wie es zusammengesetzt ist, was aus seinen Verbindungen mit Metallen leicht zu ermitteln war. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	20,592	2
Stickstoff . . . .	24,265	2
Schwefel . . . .	55,143	2

Atomgewicht  $729,6 = C^2N^2S^2$ . Es giebt mit Wasserstoff eine Verbindung, die eine Säure ist, und mit Metallen Verbindungen, welche Salze sind. Sie bilden sich, wenn man die Cyanüre der alkalischen Metalle mit Schwefel in gelinder Hitze zusammenschmilzt, wodurch unmittelbar eine Verbindung des Metalls mit dem Rhodan entsteht.

Die Verbindungen des Rhodans mit Metallen sind jedoch verschieden betrachtet worden. Nehmen wir das Rhodankalium als Beispiel, so kann es sowohl aus  $K + C^2N^2S^2$  als auch aus  $KS + C^2N^2S$  zusammengesetzt betrachtet werden, in welchem letztern Falle es ein Schwefelsalz sein würde, welches eine Schwefelbasis enthielte, verbunden mit einem Sulfid von Cyan, so zusammengesetzt, wie wenn das Sauerstoffatom in der Cyansäure gegen 1 Atom Schwefel vertauscht wäre. Diese Zusammensetzungsart hat, wie wir weiter unten sehen werden, sehr viele Analogien für sich. Aber die Salze, welche eine alkalische Schwefelbasis enthalten, besitzen bestimmte Eigenschaften, welche unter sich übereinstimmen, mit welchem Sulfid auch die Schwefelbase verbunden ist, z. B. einen eigenen höchst widrigen Geschmack, den wir hepatisch nennen, und entwickeln, wenn man sie durch eine Säure zersetzt, Schwefelwasserstoffgas. Diese Eigenschaften mangeln den Salzen des Rhodans gänzlich; die löslichen Salze schmecken salzartig, wie Haloidsalze, und wenn man sie durch eine Säure zersetzt, so entsteht kein Geruch nach Schwefelwasserstoff, sondern es wird eine Wasserstoffsäure abgeschieden, die wir sogleich beschreiben wollen, welche einen rein sauren Geschmack besitzt, am ähnlichsten dem der Acetylsäure. Dieselbe kann destillirt werden, ohne dass sich Schwefelwasserstoff abscheidet, was immer unbedingt der Fall sein

würde, wenn ein Sulfid mit Schwefelwasserstoff verbunden wäre. Man kann hinzufügen, dass Rhodansilber, Rhodankupfer und Rhodanblei durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetall und in Rhodanwasserstoffsäure zersetzt werden, was nicht geschehen könnte, wenn das Metall darin bereits mit Schwefel verbunden wäre, so wie auch dass Rhodanmetalle, gleich anderen Haloidsalzen, durch Vereinigung mit dem Oxyd des in dem Salze enthaltenen Metalls basische Salze bilden. — Hieraus scheint also mit ziemlicher Zuverlässigkeit geschlossen werden zu können, dass die Rhodansalze keine Schwefelbase enthalten, und dass der Schwefel darin gänzlich dem zusammengesetzten Salzbilder angehört.

*Rhodanwasserstoffsäure (Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelblausäure).* Diese Säure ist schon vor langer Zeit von Rink entdeckt worden, als derselbe einige von Winkler's Angaben über die Blutlaugensalze untersuchte. Er fand, dass die Verbindung dieser Säure mit Kali aus der gewöhnlichen gebrannten Blutlaugemasse mittelst Alkohols ausgezogen, und die Säure dann durch Destilliren mit Schwefelsäure abgeschieden werden könne. Diese Angabe erregte indessen lange keine Aufmerksamkeit, bis sie von Bucholz bestätigt wurde, und bis Porret endlich fand, dass die Säure aus den Bestandtheilen der Cyanwasserstoffsäure und aus Schwefel zusammengesetzt sei, und man ihre Salze durch Behandlung der Blutlaugensalze mit Schwefel erhalten könne. Die ausführlichsten Versuche hierüber sind von Vogel angestellt.

Die Rhodanwasserstoffsäure ist im Senfsamen gefunden worden; dieser enthält also entweder eine Rhodanverbindung oder es wird die Säure durch Einwirkung der bei der Analyse angewandten Reagentien gebildet. Auch hat man eine Rhodanverbindung in dem Speichel der Thiere zu finden geglaubt, wiewohl in so geringer Menge, dass man es nicht leicht entschieden ansehen kann, dass die Reactionen, aus welchen man auf ihre Gegenwart geschlossen hat, wirklich von Rhodan herrühren.

Man gewinnt diese Säure auf folgende Weise: Gleiche Theile verwittertes und feingeriebenes Cyaneisenkalium und Schwefelblumen werden in einem Glaskolben bei gelinder Hitze über der Flamme einer Spirituslampe in einer dem Glühen nahe kommenden Hitze zusammengeschmolzen. Die erkaltete

Masse wird mit Wasser übergossen und die nachher filtrirte Lösung mit ein wenig Aetzkali versetzt, so lange sich noch etwas Eisenoxydul niederschlägt, dann aber wieder filtrirt. Die farblose Flüssigkeit wird zur trocknen Masse abgedampft, dann in so wenig Wasser, als möglich, wieder aufgelöst, mit einer concentrirten Auflösung von Phosphorsäure in einer Glasretorte gemischt und destillirt. Dabei erhält man in der Vorlage eine farblose Säure von einem stark sauren Geschmacke und stechend saurem Geruche, deren specifisches Gewicht bis zu 1,022 gehen kann. Sie kocht bei  $+ 103^{\circ}$  und krystallisirt bei  $- 10^{\circ}$ .

Zur Bereitung der Rhodanwasserstoffsäure kann man allerdings auch Schwefelsäure anwenden, aber man muss dann von dieser etwas weniger nehmen, als zur Zersetzung des Rhodankaliums erforderlich ist, weil ein Ueberschuss an Schwefelsäure, wenn er auch gering ist, zersetzend auf die Rhodanwasserstoffsäure einwirkt, wodurch sich schweflige Säure entwickelt. Man wendet dann wasserfreies Rhodankalium und eine danach abgewogene Menge von Schwefelsäure an, die man vorher mit der Quantität Wassers verdünnt, mit welcher die Rhodanwasserstoffsäure in der beabsichtigten Concentration erhalten wird.

Man kann diese Säure in verdünntem Zustande am leichtesten erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Auflösung der Kaliumverbindung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von salpetersaurem Quecksilberoxydul niederschlägt, den Niederschlag gut aussüßt, und, ohne ihn vorher zu trocknen, mit Wasser anrührt und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Der Niederschlag wird dann in Schwefelmetall verwandelt und die Rhodanwasserstoffsäure in dem Wasser aufgelöst. Man scheidet den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff entweder durch gelindes Abdampfen, oder durch eine Portion des noch vorrätigen Niederschlags ab, welchen man in kleinen Gaben auf einmal zusetzt, bis der hepatische Geruch verschwunden ist. Man kann diese Säure auch aus Rhodanblei darstellen, indem man dasselbe durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so wie aus Rhodanbarium, welches in wenig Wasser aufgelöst und genau durch eine etwas verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird.

Die Säure, welche nach einer von diesen Methoden erhalten wird, ist eine mehr oder weniger concentrirte Auflösung



der Rhodanwasserstoffsäure in Wasser. Sie kann jedoch auch in wasserfreier Form erhalten werden, aber sie ist dann wenig beständig. Die wasserfreie Säure ist von Wöhler entdeckt worden, welcher sie durch gelinde Erhitzung des Rhodanquecksilbers in einer Atmosphäre von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure oder von Schwefelwasserstoffgas erhielt. Das Metall vereinigt sich dann mit dem Chlor oder mit dem Schwefel und das Rhodan mit dem Wasserstoff. Die wasserfreie Säure condensirt sich an kälteren Stellen des Gefäßes zu einem farblosen Liquidum, das nach einigen Augenblicken gelb wird und krystallisirt. Aber nach sehr kurzer Zeit zerfallen die Krystalle zu Pulver, während sich gasförmige Cyanwasserstoffsäure entwickelt. Das gelbe Pulver ist Xanthanwasserstoffsäure, welche gleich nachher beschrieben werden soll. — Dieselbe Art von Zersetzung erleidet allmählig auch die concentrirte Lösung der Rhodanwasserstoffsäure in Wasser, wobei die Xanthanwasserstoffsäure aus der Flüssigkeit in Gestalt eines gelben Pulvers niederfällt. Die verdünnte Säure dagegen kann lange aufbewahrt werden.

Diese Säure besitzt keine von den Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure mehr; sie giebt keine Doppelsalze mit dem Eisen; ihre Salze sind farblos und die meisten im Alkohol löslich. Die ausgezeichnetste Eigenschaft derselben ist, dass sie mit den neutralen Eisenoxydsalzen eine blutrothe Farbe giebt, die in neutralen Auflösungen so stark ist, dass selbst kleine Quantitäten dieser Säure durch diese Farbenveränderung entdeckt werden können. Sie wird sogar in Berührung mit organischen Körpern, z. B. Papier, Kork u. s. w., durch das Eisenoxyd, welches diese enthalten, geröthet. Durch Chlor wird sie zersetzt, wobei sich ein rothgelber Körper abscheidet, der außer den Bestandtheilen des Rhodans auch Wasserstoff und Sauerstoff enthält, und dessen Beschreibung weiter unten folgt. Jod wird von der Säure mit dunkelrother Farbe aufgelöst, ohne dass sich dabei etwas abscheidet. Von der elektrischen Säule wird sie so zersetzt, dass sich am positiven Pole Xanthanwasserstoffsäure und Cyangas absondern, am negativen Pole hingegen Wasserstoffgas entweicht. Sie ist für Thiere ein Gift, doch in weit geringerem Grade als die Cyanwasserstoffsäure.

Die Rhodanwasserstoffsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.		Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	20,245	. . . 2	Rhoda . . . .	98,319	. . . 1
Stickstoff . . . .	23,857	. . . 2	Wasserstoff . .	1,681	. . . 2
Schwefel . . . .	54,216	. . . 2			
Wasserstoff . . . .	1,682	. . . 2			

Atomgewicht 742,09 = H + CNS.

## 2. Xanthan und Xanthanwasserstoffsäure.

Man hatte schon längst bemerkt, dass die liquide Rhodanwasserstoffsäure, wenn sie dem Einfluss der Luft ausgesetzt wird, einen gelben Körper abscheidet, den man anfangs für Schwefel hielt. Vogel zeigte, dass er auch Kohlenstoff enthalte, und Wöhler bewies, dass dieser Kohlenstoff in Verbindung mit Stickstoff als Cyan darin enthalten sei. Wöhler nannte diesen gelben Körper *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure*. Der Name Xanthanwasserstoffsäure ist von dem griechischen Worte *ξανθος*, gelb, abgeleitet, weil sowohl sie selbst, als auch viele ihrer Verbindungen mit Basen schön gelb sind. Diese Verbindungen sind wirkliche Haloidsalze, der Wasserstoff der Säure reducirt die Sauerstoffbase zu Metall, welches sich mit einem in der Säure vorhandenen Salz bildet, dem Xanthan, vereinigt. Die Zusammensetzung dieses Salzbilders und seiner Wasserstoffsäure ist von Völckel genauer ausgemittelt worden. Das Xanthan ist noch nicht in isolirter Gestalt bekannt.

Man erhält die Xanthanwasserstoffsäure am leichtesten und reichlichsten auf die Weise, dass man Rhodankalium in seiner 4fachen Gewichtsmenge starker Salzsäure auflöst, wobei eine bedeutende Portion Chlorkalium ungelöst bleibt, oder sich, wegen seiner Schwerlöslichkeit in concentrirter Salzsäure, niederschlägt, wenn das Rhodankalium sich in concentrirter Auflösung befand. Man kann das Chlorkalium, wenn man will, abfiltriren, aber nothwendig ist dies nicht. Das Gemenge wird 24 Stunden lang bei + 20° bis + 30° sich selbst überlassen, wobei eine Entwicklung von Kohlensäuregas entsteht, indem ein wenig Cyanwasserstoffsäure abdunstet. Während dessen fällt die Xanthanwasserstoffsäure allmählig in Gestalt eines leichten krystallinischen Pulvers nieder, dessen Bildung man am besten beobachten kann, wenn das anfänglich abgeschiedene Chlorkalium entfernt worden ist, was jedoch immer einen Verlust ver-

anlasst, weil es nicht abgewaschen werden darf, indem dadurch die Flüssigkeit verdünnt werden würde. Wenn dann alle Zersetzung beendigt ist, was man daraus erkennt, dass ein Tropfen von der sauren Flüssigkeit, wenn man ihn in eine verdünnte Lösung von einem Eisenoxydsalz tropft, keine rothe Farbe hervorbringt und das gelbe Pulver sich nicht mehr vermehrt, so sammelt man es auf einem Filtrum, wäscht es wohl ab mit kaltem Wasser und trocknet dasselbe.

Die Xanthanwasserstoffsäure wird dadurch in Gestalt eines aus mikroskopischen Krystallen bestehenden schwefelgelben Pulvers erhalten. Sie ist geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig und fängt über  $+ 150^{\circ}$  an zersetzt zu werden. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, etwas mehr in siedendem, aus dem sie dann beim Erkalten in prächtig gelben Nadeln anschieft. Vom Alkohol und Aether wird sie in größerer Menge, als vom Wasser, aufgelöst. Alle diese Lösungen röthen Lackmuspapier und geben gelbe Niederschläge in den Lösungen von acetylsaurem Bleioxyd, acetylsaurem Kupferoxyd, neutralem salpetersauren Silberoxyd, Quecksilberchlorid, Zinnchlorür, und in der Lösung von Platinchlorid einen braungelben Niederschlag. Andere Metallsalze gaben keine Fällungen. Die Bleioxydverbindung ist eben so schön gelb, wie chromsaures Bleioxyd. Auch hat die Verbindung, welche sich in basischem essigsauren Bleioxyd bildet, dieselbe schöne Farbe.

Die Xanthanwasserstoffsäure verändert sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht durch trocknes Chlorgas; wird sie aber darin erhitzt, so bildet sich Chlorschwefel, Chlorcyan und Chlorwasserstoffsäure, und das nicht Flüchtige bildet einen braunen Körper, der noch nicht untersucht ist. Behandelt man eine Lösung der Säure in warmem Wasser mit Chlorgas, so schlägt sich daraus ein gelber Körper nieder, der sich durch eine größere Menge von Chlor wieder auflöst, während Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gebildet werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte unverändert aufgelöst, und kann daraus durch Wasser wieder niederschlagen werden. In der Siedhitze zersetzen sie sich einander unter Entwicklung von schwefliger Säure. Von Salzsäure wird sie im Sieden aufgelöst, aber sie erleidet dabei eine partielle Zersetzung, wodurch Kohlensäure, Schwe-

felwasserstoff und Ammoniak entstehen und freier Schwefel abgeschieden wird.

Das Xanthan besteht nach Völckel's und Woskresensky's übereinstimmenden Analysen des Xanthanbleis und des Xanthansilbers u. s. w. aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	16,141	. . . 2
Stickstoff . . . .	19,021	. . . 2
Schwefel . . . .	64,838	. . . 3

Atomgewicht 930,78 =  $C^2N^2S^3$ . Die Xanthanwasserstoffsäure besteht aus 98,677 Xanthan und 1,323 Wasserstoff. Ihr Atomgewicht ist = 943,26 =  $H + C^2N^2S^3$ .

Die Bildung der Xanthanwasserstoffsäure aus der Rhodanwasserstoffsäure ist nun leicht einzusehen. 3 Atome Rhodanwasserstoffsäure veranlassen die Bildung von 2 Atomen Xanthanwasserstoffsäure, die unter sich den Schwefel des dritten Rhodanatoms theilen, während der Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff dieses dritten Atoms sich entweder zu Cyanwasserstoffsäure vereinigen, gleichwie bei der freiwilligen Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure, oder die Bildung anderer Verbindungen veranlassen, z. B. die von Kohlensäure, Ammoniak und Formylsäure, je nach der Beschaffenheit der Reagentien, durch deren Einwirkung die Zersetzung geschieht. Wendet man bei der Bereitung der Xanthanwasserstoffsäure aus Rhodankalium durch Salzsäure zu starke Wärme an, so erhält man auch Schwefelkohlenstoff, was zeigt, dass dann auch die Xanthanwasserstoffsäure anfängt zersetzt zu werden, und zwar durch den katalytischen Einfluss der Salzsäure.

Erhitzt man die Xanthanwasserstoffsäure in einem Destillationsgefäße über  $+150^\circ$ , so fängt sie an Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln, und in dem Retortenhalse condensirt sich wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure, die sich dann hier in Xanthanwasserstoffsäure und in Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Ueber  $+200^\circ$  entwickelt sich Schwefelkohlenstoff, während sich Schwefel sublimirt. Bei einem noch höheren Wärmegrade entwickelt sich Ammoniak mit Zurücklassung von Mellan, welches zuletzt beim Glühen Cyangas und Stickgas liefert, und ohne Rückstand zerstört wird.

Die Xanthanwasserstoffsäure absorhirt Ammoniakgas und bildet damit ein neutrales, in Wasser lösliches Salz, das Xan-

**Rhodiumammonium.** Wird die Lösung dieses Salzes in Wasser erwärmt, so setzen sich etwas mehr als 5 Procent Schwefel vom Gewicht der angewandten Säure daraus ab, und das vorher neutrale Salz bekommt dadurch einen Ueberschuss an Ammoniak. Auch wenn man die Xanthanwasserstoffsäure in flüssigem Ammoniak oder in kaustischem Kali auflöst und die Lösung erwärmt, so scheidet sich Schwefel ab, der aber, wenn man Kali angewandt hat, von diesem aufgenommen wird, wodurch sich dasselbe in Schwefelkalium verwandelt. Wird die gefällte Ammoniaklösung filtrirt und mit Salzsäure vermischt, so schlägt sich Xanthanwasserstoffsäure nieder, aber in der Lösung bleibt ein anderer, weniger schwefelhaltiger Theil zurück, der nicht Rhodanwasserstoffsäure ist, weil er nicht die Reactionen derselben hervorbringt. Wird aber die saure Flüssigkeit destillirt, so schlägt sich Xanthanwasserstoffsäure darin nieder, während Rhodanwasserstoffsäure dem überdestillirenden Wasser folgt. Völckel, welcher diese Versuche angestellt hat, vermuthet, dass die Ursache dieses Verhaltens darin liege, dass beim Erhitzen des neutralen Salzes in der Auflösung ein Doppelsalz entstehe, welches aus 2 Atomen einer Xanthanverbindung und 1 At. einer Verbindung bestehe, die einen neuen Salzbilder enthalte, dessen Zusammensetzung =  $C^2 N^4 S^5$  (oder =  $2 Gy + 5 S$ ) wäre, der also weniger Schwefel enthielte als das Xanthan, aber mehr als das Rhodan. Wird die Lösung mit einer Säure vermischt, so schlägt sich Xanthanwasserstoffsäure nieder, aber die Säure des neuen Salzbuilders bleibt aufgelöst. Wird die Lösung dann gekocht, so zersetzt sich die neue Wasserstoffsäure in Xanthanwasserstoffsäure, welche niederfällt, und in Rhodanwasserstoffsäure, welche überdestillirt. Es ist jedoch nicht geglückt, diese vermuthete neue Verbindung für sich darzustellen. Wird die Ammoniaklösung nach Abfiltrirung des Schwefels in gelinder Wärme bis zur Trockne verdunstet, so geht Ammoniak weg und die Xanthanwasserstoffsäure wird frei. Aus dem Rückstande löst Wasser Rhodanammonium auf, mit Zurücklassung von Xanthanwasserstoffsäure.

*Sogenanntes Schwefelcyan.* Dieser Körper ist von Liebig entdeckt worden. Da er ihn bei der Behandlung einer concentrirten Lösung von Rhodankalium mit Chlorgas erhielt, und außerdem die Zusammensetzung desselben nahe übereinstim-

mend gefunden wurde mit 1 Aequivalent Cyan verbunden mit 2 Atomen Schwefel, so nannte er ihn Schwefelcyan und hielt ihn für den in dem Rhodankalium enthaltenen Salzbildner. Aber spätere Versuche von Parnell und Völckel haben gezeigt, dass er in seiner Zusammensetzung außerdem auch Wasserstoff und Sauerstoff enthält, woraus folgt, dass er nicht das Rhodan sein kann.

Er wird erhalten, wenn man Chlorgas in eine concentrirte Lösung von Rhodankalium leitet (in einer verdünnten entsteht er nicht). Die Lösung muss dabei abgekühlt werden, weil das Chlorgas mit solcher Heftigkeit absorbiert wird, dass sich die Flüssigkeit leicht bis zum Sieden erhitzt und dadurch andere Producte liefert. Das Chlor scheidet einen gelbrothen Körper ab, der im ersten Anfange gelb ist, welcher aber um so röther ausfällt, je concentrirter die Flüssigkeit ist. In der Flüssigkeit bildet sich Chlorkalium, schwefelsaures und cyansaures Kali. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und dann getrocknet. Er bildet eine zusammengebackene Masse, die sich zart anfühlt und stark abfärbt. Er ist geruch- und geschmacklos, und hält hygroskopisches Wasser hartnäckig zurück. Völlig trocken kann er in einer sehr hohen Temperatur theilweise sublimirt werden, ein anderer Theil wird zerstört, und veranlasst die Entbindung von Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Cyan. In feuchter Gestalt wird er bei der Sublimation gänzlich zerstört. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Völckel hat Folgendes über sein Verhalten zu kaustischem Alkali angegeben: Uebergießt und schüttelt man ihn mit einer kalten Lösung von Kalihydrat, so färbt sich diese intensiv roth, ohne aber viel von der Masse aufzulösen. Wird die kalibaltige Flüssigkeit ab- und Wasser darauf gegossen, so löst sich mehr als die Hälfte des rothen Rückstandes auf. Das Wasser nimmt eine Kaliverbindung auf, die auch mit Alkohol ausgezogen werden kann, wiewohl der Alkohol mehr ungelöst zurücklässt, als Wasser. Was in beiden Fällen ungelöst zurückbleibt, ist nicht mehr roth, sondern hellgelb. Weder die aufgelöste Kaliverbindung, noch der hellgelbe Rückstand ist hinsichtlich der Zusammensetzung untersucht worden.

Wird das sogenannte Schwefelcyan mit Kali gekocht, oder reibt man es zuerst lange Zeit mit einer kleinen Menge sehr

starker Kalilauge, und verdünnt dann in beiden Fällen mit so viel Wasser, dass das freie Kali die Lösung nicht mehr verhindern kann, so löst es sich vollständig mit intensiv rother Farbe auf. Säuren fallen aus dieser Lösung den aufgelösten Körper unverändert wieder aus. Kocht man es lange Zeit in dieser alkalischen Flüssigkeit, so wird seine Farbe allmählich heller, und zuletzt geht dieselbe in blassgelb über. Dann fallen Säuren, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, einen blassgelben Körper aus, während in der Flüssigkeit Rhodanwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Wird das Schwefelcyan mit Kalium erhitzt, so vereinigen sie sich unter Feuererscheinung, und unter Entwicklung einer entzündlichen Gasart bildet sich ein Rückstand, der ein Gemenge von Cyankalium, Rhodankalium und Schwefelkalium ist. Durch Digestion mit Schwefelbarium und Wasser löst sich das sogenannte Schwefelcyan zu Rhodanbarium auf. Die dabei entstehenden Nebenproducte sind nicht angegeben worden.

Dieser Körper ist nach Parnell's und Völckel's gut übereinstimmenden Analysen zusammengesetzt aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	19,446	8
Wasserstoff . . . .	0,821	4
Stickstoff . . . .	23,268	8
Schwefel . . . .	52,879	8
Sauerstoff . . . .	3,286	1

Die rationelle Zusammensetzung kann noch nicht aufgestellt werden. Der Anzahl der Bestandtheile nach würde er bestehen können aus 2 Atomen Xanthanwasserstoffsäure, 1 At. Rhodan und 1 At. wasserfreier Cyansäure, entweder mit einander verbunden, oder die erstere gemengt mit einer Verbindung der beiden letzteren; aber diese Zusammensetzung kann nicht eher angenommen werden, als bis ausführlichere Versuche ausgewiesen haben, dass diese Körper darin enthalten sind.

Wird Rhodankalium in einer concentrirten Lösung durch Chlorgas zersetzt, ohne dass man die Lösung abkühlt, oder wird die Lösung mit Salpetersäure vermischt und erhitzt, so bildet sich ein anderer gelber Körper, welcher dem vorhergehenden ähnlich ist, der aber auf dieselbe Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen 9 Atome Schwefel enthält, oder 1 Atom mehr als der vorherge-

hende, wie wenn er, nach der vermutheten rationellen Zusammensetzung desselben, 1 Atom Xanthan, anstatt 1 Atom Rhdan, enthielte. Feuchtes Chlorgas nimmt, wenn man ihn darin erhitzt, das 9te Schwefelatom daraus weg, und verwandelt dasselbe in Schwefelsäure, während ein Körper übrig bleibt, der die Zusammensetzung des vorhergehenden hat.

### C. Wasserstoffsäuren mit quaternärem Radical.

Indem ich diese Abtheilung, enthaltend Wasserstoffsäuren mit quaternärem Radical, aufstelle, muss ich hinzufügen, dass sie die einzigen Beispiele sind, welche wir bis jetzt von Radicalen haben, in welchen so viele Grundstoffe mit einander verbunden sind. Wir müssen sie also als problematisch betrachten, bis eine weiter ausgedehnte Erfahrung unsere Begriffe davon feststellen kann. Von den verschiedenen Ansichten, nach welchen diese Körper betrachtet werden können, hat dies jedoch gegenwärtig die grössere Wahrscheinlichkeit für sich.

Die Körper, welche hier angeführt werden sollen, entstehen durch directe Vereinigung des Cyans mit ungleichen Quantitäten Schwefelwasserstoff. Der Schwefel mit einem Theil des Wasserstoffs vereinigt sich mit dem Cyan zu einem zusammengesetzten Salzbildner, der mit dem andern Theil des Wasserstoffs eine Wasserstoffsäure bildet, in welcher dieser Wasserstoff gegen elektropositive Metalle, die damit Salze bilden, ausgewechselt werden kann. Bis jetzt sind zwei davon hervorgebracht worden.

Wenn wir, bis auf Weiteres, für die Namen der quaternären Radicale die Endigung *ean* annehmen, und die Namen für diese Körper, gleichwie sie bei den vorhergehenden nach der Farbe einer Verbindung gebildet wurden, von der ihnen eigenen Farbe ableiten, so kann der eine Salzbildner *Rubean* (von *ruber*, roth) und der andere *Flavean* (von *flavus*, gelb) genannt werden.

#### 1. Rubean und Rubeanwasserstoffsäure.

Die Rubeanwasserstoffsäure ist von Wöhler entdeckt und ihre Eigenschaften und genaue Zusammensetzung später unter seiner Leitung von Völckel studirt worden. Diese Wasserstoffsäure entsteht, wenn man gleichzeitig 1 Volum Cyangas und 2 Volumen Schwefelwasserstoffgas in concentrirten Alko-



sol so langsam einleitet, dass die Gase absorbirt werden können, wobei sie dann auf einander einwirken. Der Alkohol färbt sich anfangs gelb und hernach roth, worauf dann bald die Rubeanwasserstoffsäure anfängt, sich in feinen rothen Krystallen abzusetzen. Aber da sich gleichzeitig auch Flaveanwasserstoffsäure bildet, so ist es am besten, den Schwefelwasserstoff im Ueberschuss anzuwenden, und das Einleiten desselben, nachdem das Einströmen des Cyangases beendet ist, noch eine Weile fortzusetzen, wodurch sich die Flaveanwasserstoffsäure in Rubeanwasserstoffsäure verwandelt. Die abgesetzten Krystalle werden dann bis zur Sättigung in siedendem Alkohol aufgelöst, bei dessen Erkaltung sie sich reiner wieder ausscheiden. Diese Krystalle sind schön orangeroth. Mit vierer Vorsicht können sie sublimirt werden, wiewohl sich immer ein Theil davon zersetzt, und, unter Entwicklung von Schwefelammonium, Kohle zurücklässt. Die Rubeanwasserstoffsäure ist in einem geringen Grade in Wasser löslich, welches davon eine gelbe Farbe annimmt. In siedendem Wasser ist sie ein wenig leichter löslich, so dass sich die Lösung beim Erkalten trübt. Sie ist wenig löslich in kaltem Alkohol, aber viel leichter löslich in siedendem, aus dem sie dann beim Erkalten anzieht. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Von kautischem Kali wird sie zu Rubeankalium aufgelöst, aus dem sie durch Säuren wieder in Gestalt von Rubeanwasserstoffsäure niedergeschlagen wird. Tropft man eine Lösung von acetylsaurem Bleioxyd in eine Lösung der Rubeanwasserstoffsäure in Alkohol, so fällt ein gelbes Pulver nieder, welches Rubeanblei ist. Nach Völckel's Analyse der Bleiverbindung besteht das Rubean aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	20,245	2
Wasserstoff . . .	1,682	2
Stickstoff . . . .	23,837	2
Schwefel . . . .	54,216	2

Atomgewicht  $742,09 = C^2H^2N^2S^2$ . Das Rubean ist also vollkommen isomerisch mit der Rhodanwasserstoffsäure, von der es sich dadurch unterscheidet, dass in der letztern der Wasserstoff gegen elektropositive Metalle ausgewechselt wird, während derselbe hier einen Bestandtheil des Salzbilders aus-

macht. Die Rubeanwasserstoffsäure besteht nach Völckel's Analyse aus:

	Procente.	Atome.		Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	19,910	.. 2	Rubean . . . .	98,346	.. 1
Wasserstoff . . . .	3,308	.. 4	Wasserstoff . . . .	1,654	.. 2
Stickstoff . . . . .	23,462	.. 2			
Schwefel . . . . .	53,320	.. 2			

Atomgewicht  $754,57 = \text{H} + \text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{S}^2$ . Von den 4 Atomen Wasserstoff bilden also 2 Atome einen Bestandtheil des Rubeans, und 2 Atome sind mit diesem auf eine solche Weise verbunden, dass sie durch elektropositive Metalle ausgewechselt werden, d. h. dass sie dasselbe in eine Wasserstoffsäure verwandeln.

Hiernach kann man sich leicht einen Begriff über die Bildung der Rubeanwasserstoffsäure aus Cyan und Schwefelwasserstoff machen. 1 Aequivalent Cyan vereinigt sich mit 2 M Schwefelwasserstoff auf die Weise, dass der Wasserstoff mit einem von diesen Atomen und der Schwefel aus beiden mit dem Cyan zu Rubean zusammentreten, während sich der Wasserstoff des zweiten Atoms Schwefelwasserstoff damit so vereinigt, dass er durch elektropositivere Körper ausgewechselt werden kann.

Die Rubeanverbindungen kann man sich allerdings auch als Schwefelsalze vorstellen, z. B. das Rubeankalium, anstatt  $= \text{K} + \text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{S}^2$ , als  $\text{KS} + \text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{S}$ ; aber alles, was ich bei den Rhodanverbindungen angeführt habe, gilt hier auf dieselbe Weise und in demselben Grade gegen eine solche Ansicht. Außerdem findet hier ein anderes, sprechendes Phänomen statt, was bei den Verbindungen des Rubeans mit Blei und besonders mit Silber leicht hervorgerufen wird, dass sich nämlich das Metall auf Kosten des Rubeans mit Schwefel verbindet, wodurch dasselbe zerstört und das Schwefelmetall frei abgeschieden wird, während sich Cyan entwickelt, was nicht geschehen würde, wenn eine Schwefelbasis der Constitution der Rubeanverbindungen angehörte. Wird z. B. Rubeanblei mit Wasser gekocht, so bildet sich, unter Entwicklung von Cyanogas, Schwefelblei; aber da das Blei nicht mehr als die Hälfte von dem Schwefel aufnimmt, so ist in dem Gemenge sowohl Rubeanwasserstoffsäure als auch Flaveanwasserstoffsäure wie-

gebildet vorhanden. Kocht man das Rubeankalium mit einem Ueberschuss an Kali in concentrirter Lösung, so zerfällt es in Schwefelkalium, Cyankalium und Rhodankalium, indem das Kali durch den Wasserstoff des Rubeans reducirt wird. Ist die Flüssigkeit verdünnt, so greift die Zersetzung noch tiefer ein, es entwickelt sich Ammoniak, und die Flüssigkeit entfällt, ausser Schwefelkalium, auch oxalsaures Kali. Dieser Umstand veranlasste Völckel, die Rubeanwasserstoffsäure als Amid zu betrachten, in welchem die beiden Atome Sauerstoff durch 2 Atome Schwefel ersetzt seien. Aber wiewohl die Proportionen der Bestandtheile mit einer solchen Ansicht übereinstimmen, so weisen doch die Eigenschaften der Rubeanwasserstoffsäure aus, dass hier die Atome der Grundstoffe auf eine ganz andere Weise unter sich verbunden sind.

Bei den Sulfiden werde ich das Urensulfid anführen, welches vollkommen die Zusammensetzung und das Atomgewicht des Rubeans, aber unverkennbar die Eigenschaften eines Sulfids hat.

## 2. Flavean und Flaveanwasserstoffsäure.

Die Flaveanwasserstoffsäure ist von Gay-Lussac entdeckt worden. Derselbe erhielt sie durch Vermischung von reuchtem Cyangas mit feuchtem Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber. Ohne Gegenwart von Wasser vereinigen sich die Gase nicht. Wurden die Gase zu gleichen Volumen zusammengebracht, so condensirte sich die ganze Quantität Schwefelwasserstoffgas und  $\frac{2}{3}$  von dem Cyangase, wodurch sich ein dicker krystallisirter Körper auf der Innenseite des Glases absetzte. Dieser Körper wird nach Wöhler und Völckel auch erhalten, wenn man Cyangas und Schwefelwasserstoffgas in Wasser oder in Alkohol leitet, aber mit Beachtung, dass das Cyangas im Ueberschuss vorhanden ist. Die Flaveanwasserstoffsäure bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, aber sie wird so leicht zerstört, dass selbst, wenn man die Lösung im kleineren Raume über Schwefelsäure verdunstet, nur ein sehr geringer Theil davon krystallisirt erhalten wird; der größte Theil davon verwandelt sich dabei in eine braune, schwefelartige Masse. Es ist also immer am besten, sie durch Condensirung der Gase über Quecksilber zu bereiten.

Die Flaveanwasserstoffsäure bildet gelbe, durchsichtige

Krystalle, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Ihre Auflösung röthet nicht das Lackmuspapier und fällt weder neutrales noch basisches acetylsaures Bleioxyd, aber sie fällt acetylsaures Kupferoxyd mit braungelber Farbe. Außerdem fällt sie die Lösungen der neutralen Salze von Silber, Quecksilber, Palladium, Platin und Gold. Mit anderen Metallsalzen giebt die freie Flaveanwasserstoffsäure keine Niederschläge. Die Flaveanverbindungen haben grofse Neigung zerstört zu werden, dadurch, dass sich das Metall auf Kosten des Flaveans mit Schwefel vereinigt. Das Flaveankalium oder Flaveanmonium und deren Verhalten zu Metallsalzen ist noch nicht untersucht worden. Im Allgemeinen sind die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Körpers zu untersuchen noch übrig. Ist Gay-Lussac's Beobachtung richtig, dass er aus 2 Volumen Cyangas und 3 Volumen Schwefelwasserstoffgas entsteht, so ist er aus  $C^4H^6N^4S^3$  zusammengesetzt, wovon  $\frac{1}{3}$  des Wasserstoffs gegen elektropositive Metalle ausgewechselt wird. Die Formel der Wasserstoffsäure wird dann  $= H + C^4H^4N^4S^3$ . Man hätte sonst vermuthen können, dass, gleichwie das Rubean aus 1 Atom Rhodan und 1 Aequivalent Wasserstoff entsteht, das Flavean aus 1 Atom Xanthan und 1 Aequivalent Wasserstoff entstehen müsste.

---

## S U L F I D E.

Ich habe bei Abhandlung des Schwefels angeführt, dass dieser Körper mit elektronegativen Körpern Verbindungen eingeht, die grofse Neigung besitzen, sich mit elektropositiven Schwefelmetallen zu vereinigen, und in dieser Beziehung das Verhalten der Sauerstoffsäuren zu basischen Oxyden in dieser Art nachzuahmen, dass dadurch eine eigene Klasse von Salzen hervorgeht, die wir Schwefelsalze nennen.

Die elektronegativen Grundstoffe, welche Säuren bilden, geben mit Schwefel entsprechende Verbindungen, in welchen die Sauerstoffatome gegen eine gleiche Anzahl von Schwefelatomen ausgewechselt worden sind. Wir nennen sie *Sulfide*.

es also dem Worte Säure entspricht, gleichwie Sulfuret einem Oxydul, und Sulfurid einem Oxyd entspricht. Im Uebri-  
gen sind die Benennungsprincipien dieselben, wie die für die  
Säuren. So sagen wir Arseniksulfid, wenn die Verbindung  
von Arseniksäure, und arseniges Sulfid, wenn sie der arseni-  
gen Säure entspricht.

Noch nicht von allen Grundstoffen, die Säuren bilden,  
kann man wir Sulfide; entweder existiren sie nicht, oder wir ver-  
mögen nicht, diese Verbindungen hervorzubringen. So z. B.  
kennt man keiner von den einfachen Salzbildern ein Sulfid, was  
wohl offenbar davon herrührt, dass sie elektronegativer sind,  
als der Schwefel. Von Bor und von Kiesel kennen wir  
keine Schwefelverbindungen, die den Säuren dieser Radicale propor-  
tional sind, aber ob sie sich mit Schwefelbasen vereinigen, ist  
noch untersucht.

Die Sulfide sind im Allgemeinen so wenig in Wasser lös-  
lich, dass sie als darin unlöslich betrachtet werden können.  
Gewöhnlich bedürfen sie zu ihrer Existenz nicht der Ge-  
genwart eines andern Körpers, mit dem sie sich vereinigen  
können, so wie verschiedene von den Säuren; aber mehrere  
von den stärkeren derselben haben in isolirter Gestalt eine  
sehr geringe Beständigkeit, so dass sie beim gelinden Er-  
hitzen ihren Schwefel verlieren, oder dass dieser einem großen  
Theil nach durch Kochen mit Terpenthinöl ausgezogen wer-  
den kann, während sie dagegen in Verbindung mit einer  
Schwefelbasis ohne Zersetzung strenges Glühen vertragen,  
wenn die Luft dabei keinen Zutritt hat. Die stärkeren der-  
selben stellen, wenn man sie auf feuchtes blaues Lackmus-  
papier legt, die rothe Farbe desselben wieder her, wiewohl  
dies nur schwach und langsam geschieht. Dies rührt davon  
her, dass sich die Sulfide in Berührung mit Sauerstoffbasen  
auf die Weise damit sättigen, dass ein Gemenge von einem  
Schwefelsalz und einem Sauerstoffsalz entsteht, wodurch die  
Farbe von dem Farbestoff weggenommen wird, der dann seine  
ursprüngliche rothe Farbe wieder erhält.

Die Sulfide lösen sich in kaustischen Alkalien auf, und  
bei wechselfelt ein Theil des Radicals vom Sulfid seinen  
Schwefel gegen Sauerstoff aus dem Alkali aus, während sich das  
Radical des Alkalis mit Schwefel vereinigt zu einer Schwefelbasis,  
wobei sich mit dem Sulfid sättigt, und die neugebildete Sauer-

stoffsäure tritt mit unverändertem Alkali in Verbindung, so dass man dadurch immer ein Gemenge von einem Schwefelsalz und einem Sauerstoffsalz erhält. Von Schwefelalkali werden sie dagegen ohne eine solche Zersetzung zu einem ungemengtem Schwefelsalz aufgelöst.

Die Sulfide können auf mehrfache Weise dargestellt werden. 1) Dadurch, dass man das Radical genau mit Schwefel in gehöriger Proportion mengt und das Gemenge gelinde erhitzt. Dies glückt jedoch nur in wenigen Fällen, weil die Temperatur, welche durch die Vereinigung entsteht, gewöhnlich den größten Theil des Schwefels verflüchtigt, und nur eine niedrigere Schwefelungsstufe zurücklässt. 2) Durch Schwefelwasserstoff, in welchem man die Säure gelinde erhitzt, oder den man in ein Gemenge der zu einem feinen Pulver geriebenen Säure mit Wasser leitet. Das Gas wird so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist, worauf man das Gefäß verschließt und an einen lauwarmen Ort stellt. Der Wasserstoff oxydirt sich dann auf Kosten des Sauerstoffs der Säure zu Wasser, und setzt für jedes Atom Sauerstoff, welches aus der Säure aufgenommen wird, 1 Atom Schwefel ab. Die Salze der Metallsäuren, auch die mit alkalischer Basis, lassen sich auf diese Weise in Schwefelsalze verwandeln, worin der Sauerstoff sowohl der Säure als auch der Base gegen Schwefel ausgewechselt ist. Man kann dann mit einer Säure ein Sulfid niederschlagen, wobei sich die Schwefelbase auf Kosten des Wassers oxydirt, und Schwefelwasserstoff entwickelt wird, welches unter Aufbrausen weggeht. 3) Durch Schmelzen einer niedrigeren Schwefelungsstufe von einem elektronegativen Metall, oder Kochen derselben mit einem Schwefelsalz im Maximum des Schwefelgehalts, wodurch ebenfalls ein Schwefelsalz erhalten wird, aus dessen Lösung in Wasser das Sulfid mit einer Säure niedergeschlagen werden kann.

Es giebt Sulfide sowohl mit einfachen als mit zusammengesetztem Radical. Hier will ich nur die anführen, welche ein Metalloid als Radical enthalten, und nur ein einziges Beispiel von einem Sulfid mit zusammengesetztem Radical hinzufügen.

## I. Sulfide mit einfachem Radical.

## 1. Wasserstoffsulfid.

Dieses Sulfid ist das allgemein sogenannte *Schwefelwasserstoffgas*, welches außerdem auch von verschiedenen Chemikern *Schwefelwasserstoffsäure* und *Hydrothionsäure* genannt wird, und von älteren Chemikern mit *hepatischer Luft* bezeichnet wurde.

Das Wasserstoffsulfid wird erhalten, wenn ein Schwefelkristall, welches das Wasser zersetzen kann, in einer wasserhaltigen Säure aufgelöst wird. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Wassers und wird von der Säure aufgelöst, während sich Schwefel und Wasserstoff im Entstehungszustande miteinander verbinden. Dieses Sulfid ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ein Gas, und kann meist ohne Hülfe von Wärme entwickelt werden.

Will man eine sehr rasche Gasentwicklung bewirken, so nimmt man fein geriebenes Schwefeleisen\*) und eine etwas concentrirte Säure, z. B. Schwefelsäure, mit 4mal so viel Wasser verdünnt; bedarf man aber nur einer langsamen Entwicklung, wie es gewöhnlich der Fall ist, so wendet man eine sehr verdünnte Säure und grobes Pulver von Schwefeleisen an. Man kann auch trockenes Schwefelkalium oder Schwefelcalcium anwenden; aber die Heftigkeit, womit diese von Säuren zersetzt werden, macht sie zu diesem Zwecke weniger tauglich. Man schreibt auch vor, zu diesem Behufe Schwefelantimon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen; aber dieses Verfahren ist kostbarer, und das Gas enthält dann immer einen Antheil in demselben verdampfter Chlorwasserstoffgase. Man muss das Gas, auf welche Art es auch entwickelt wird, bevor man es auffängt, durch Wasser in einer besondern Flasche leiten, um es dadurch von den Antheilen der

\*) Es ist nothwendig, dass dieses Schwefeleisen kein freies Eisen oder keinen Schwefel in großem Ueberschuss enthalte. Im erstern Falle wird das Gas mit Wasserstoffgas vermischt, und im letztern wird das Schwefeleisen nicht zersetzt. Die Verbindung, welche man erhält, wenn bis zur Schweißhitze erhitztes Eisen in einen Tiegel gesteckt wird, in welchen man Schwefel gelegt hat, eignet sich zu dieser Operation am besten.

zur Entwicklung angewandten Flüssigkeit, welche durch Spitzen mechanisch mit dem Gase fortgerissen werden, zu befreien.

Wenn man dieses Gas in Gasform aufsammeln will, geschieht dies am besten über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz. Von reinem Wasser wird es in bemerklicher Menge aufgenommen, und von Quecksilber wird es allmählig zersetzt. Dies geschieht jedoch sehr langsam, wenn das Gas wasserfrei ist, so dass es in den Fällen über Quecksilber aufgefangen werden kann, wo kein Wasser vorhanden sein darf. Zur Beweise, dass das Gas rein sei, muss es ohne Rückstand von kautischem Kali absorbiert werden und darf nicht Kalkwasser trüben. Die fremden Materien, wodurch das Gas verunreinigt sein kann, sind: a) Wasserstoffgas, wenn das Eisen nicht an Schwefel gesättigt war, und b) Kohlensäuregas, wenn man ein alkalisches Schwefelmetall anwendet.

Das Wasserstoffsulfid gehört zu den coërcibela Gasen. Wenn man in eine an beiden Enden zugeschmolzene gekrümmte Glasröhre Schwefeleisen mit etwas Chlorwasserstoffsäure so einschließt, dass sie erst nach der Zuschmelzung des offenen Endes in Berührung gebracht werden können, wird das gebildete Schwefelwasserstoffgas liquid und kann von der Eisenauflösung abdestillirt werden, wenn das freie Ende der Röhre künstlich mit Schnee und Kochsalz abgekühlt wird. Es ist, nach Faraday's Beschreibung, ein farblos, klares und so außerordentlich leicht bewegliches Liquidum, dass Aether im Vergleich damit schwerfließend zu sein scheint. Es bricht das Licht stärker, als Wasser, oder wenigstens stärker als schweflige Säure. Sein spec. Gewicht ist ungefähr 1,25 und es braucht bei  $+10^{\circ}$  Temperatur 17 Atmosphären Druck um liquid zu bleiben. Wird die Röhre zerbrochen, so verwandelt sich das Sulfid im Augenblick in Gas. Faraday setzte es — aus, ohne dass es erstarrte. Wöhler fand in einem flüssigen, nicht wasserfreien Wasserstoffsulfid, welches länger als 1 Jahr aufbewahrt worden war, farblose Krystalle, die, nachdem das Gefäß geöffnet worden und das flüssige Sulfid gasförmig fortgegangen war, am Glase zurückblieben, von denen sie sich jedoch rasch ohne Rückstand verflüchtigten. Es glückt Wöhler, dieselben Krystalle hervorzubringen, als er wasserhaltigen Alkohol oder acetylsaures Aethyloxyd unter  $-18^{\circ}$  mit gasförmigem Wasserstoffsulfid sättigte; aber sie wurden immer



erstört, sobald sich die Temperatur über  $-18^{\circ}$  erhöht. Diese Krystalle können also schwerlich etwas anderes sein, als eine Verbindung von Wasserstoffsulfid mit Wasser.

Das Wasserstoffsulfid hat einen eigenen starken und höchst unangenehmen Geruch, ähnlich dem von faulen Eiern. Ein einziger Cubikzoll davon, in die Luft eines größern Zimmers gelassen, ist hinreichend, um sogleich auf unangenehme Art in allen Theilen des Zimmers bemerkt zu werden, und der Geruch ist bei diesem Körper eines der empfindlichsten Reagentien. Lässt man das Gas aus der Entwicklungsröhre gegen die Zunge strömen, so schmeckt es sauer, zusammenziehend und zugleich unangenehm bitter, und erinnert an den Geruch. Es ist farblos. Sein spec. Gewicht ist, nach Thénard's und Gay-Lussac's Wägung 1,1912. Es ist, wie das Schwefligsäuregas, etwas schwerer, als es nach jeder Berechnung von der Sättigungscapacität des Schwefels ausfallen sollte.

Es lässt sich an der Luft entzünden, und brennt mit einer blauen Flamme und mit starker Entwicklung von Schwefligsäuregas. Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt, kann es durch den elektrischen Funken entzündet werden, und explodirt dann mit Heftigkeit. Es braucht  $1\frac{1}{2}$ mal sein Volumen Sauerstoffgas, um vollkommen zu verbrennen, und giebt ein gleiches Volumen schwefligsaures Gas und etwas Wasser. Setzt man weniger Sauerstoff zu, so bleibt ein Antheil Schwefel unverbrannt. Ein Gemenge von trockenem Sauerstoffgas und trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; kommt es aber mit etwas Wasser in Berührung, so setzt sich bald Schwefel ab. Die Ursache hiervon wird sein, dass das vom Wasser absorbirte, und folglich liquide Schwefelwasserstoffgas leichter, als das gasförmige, zersetzt wird. Werden Chlor, Brom und Jod in Gasgestalt mit Schwefelwasserstoffgas gemengt, so scheiden sie Schwefel ab, und bilden gasförmige Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Im Ueberschusse zugesetzt, verbinden sie sich auch mit dem Schwefel. Schwefligsäuregas und Schwefelwasserstoffgas wirken im trockenen Zustande nicht, oder nur wenig auf einander. Berühren sie sich aber bei Gegenwart von Wasser, so condensiren sie sich einander. Nach

Thénard condensirt 1 Th. Schwefligsäuregas 2 Th. Schwefelwasserstoffgas, und bildet ein Gemenge von Schwefel und Wasser. Nach Thomson condensirt 1 Volumen schweflige Säure  $1\frac{1}{2}$  Volumen Schwefelwasserstoffgas, und es entsteht daraus ein gelbes Magma von schwach saurem und hintennach beißendem Geschmack, welches beim Erhitzen zuerst schmilzt, und dann zersetzt wird. Ich habe bei der dithyonigen Säure Persoz's Angabe angeführt, dass sich dabei diese Säure in dem Wasser bildet.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Schwefelwasserstoffgas schwierig eingesogen; die Säure trübt sich von Schwefel und nimmt den Geruch von schwefliger Säure an. Gießt man in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche etwas rauchende Salpetersäure, so wird das Gas im Augenblicke zersetzt, die Flasche füllt sich mit Dämpfen von salpetriger Säure, und es setzt sich Schwefel auf der innern Seite der Flasche in Menge ab. Verschließt man die Flasche mit dem Finger, so wie die Säure zugesetzt ist, so fängt das Gas Feuer, und der Finger wird von einer nur wenig gewaltsamen Explosion gelüftet. Die Ursache der Entzündung ist, dass, indem durch die Verschließung der Flasche sich das Gas nicht ausdehnen kann, die Hitze sich so verstärkt, dass sich das Gas entzündet. Der Versuch ist ohne Gefahr in Flaschen von 3 bis 6 und 8 Cubikzoll Inhalt. Wird Schwefelwasserstoffgas mit einem gleichen Volumen Stickoxydgas vermischt, so zersetzen sich beide langsam einander, es setzt sich Schwefelammonium ab, und es bleibt Stickoxydulgas übrig.

Wenn Schwefelwasserstoffgas, ohne Beimengung eines andern Gases, durch eine glühende Röhre geleitet wird, so wird es einem geringen Theile nach zersetzt, es bildet sich Wasserstoffgas, und es setzt sich Schwefel an die kälteren Theile ab. Dieselbe Veränderung wird durch den elektrischen Funken bewirkt, wiewohl sie aber dann doch viel schwieriger vor sich geht. Zinn und Blei (wahrscheinlich auch die meisten andern Metalle) verbinden sich, wenn sie in Schwefelwasserstoffgas bis zum Schmelzen erhitzt werden, mit dem Schwefel, und hinterlassen reines Wasserstoffgas von demselben Volumen, wie das des Schwefelwasserstoffgases. Wird eines der metallischen Radicale der Alkalien, z. B. Kalium, in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt, hinter-

besteht aber nur die Hälfte vom Volumen des Gases an Wasserstoffgas. Die Ursache hiervon ist, dass das Schwefelkalium, welches sich auf Kosten der einen Hälfte des Gases bildet, sich mit der andern Hälfte unverändert verbindet und ein Schwefelsalz, eine Verbindung von Schwefelkalium mit Wasserstoffsulfid, bildet. Wird Schwefelwasserstoffgas über ein Metalloxyd geleitet, so entsteht ein Schwefelmetall und Wasser, bei den meisten bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und unter Erwärmung der Masse, aber bei einigen erst in der Glühhitze; wenn man z. B. Schwefelwasserstoffgas über glühende kaustische, d. h. von Wasser und Säuren freie, Kalkerde leitet, so erhält man Wasser, welches abdestillirt, und Schwefelcalcium bleibt zurück. Fast alle Metallsalze, sowohl in trockener als in aufgelöster Gestalt, werden davon zersetzt; Salze von denjenigen Metallen, welche das Wasser zu zersetzen vermögen, z. B. Eisen, Zink, Mangan, werden davon sehr unbedeutend zersetzt, und eine kleine Menge freier Säure verhindert alle Einwirkung; die übrigen dagegen werden ganz und gar in Schwefelmetalle verwandelt. Da diese letzteren gewöhnlich gefärbt sind, so verliert sich hiervon das Vermögen des Schwefelwasserstoffs ab, verschiedene trockene Metallsalze gewöhnlich schwarz oder braun zu färben, und Blei- und Silbersalze sind dafür so empfindlich, dass sie mit dem Geruch als Reaktionsmittel weiterverbrauchen. Schreibt man z. B. mit einer Auflösung von essigsäurem Bleioxyd auf ein Papier und legt es unter den einen Deckel eines Buches, während man ein anderes Papier, welches in eine Schwefelwasserstoff ausdunstende Flüssigkeit (z. B. in eine Lösung von Hepar) getaucht ist, unter den andern Deckel legt und das Buch zumacht, so findet man nach Verlauf von einigen Stunden die vorher unsichtbare Bleischrift schwarz oder braun und lesbar. Selbst regulinische Metalle, wie Silber, Kupfer, Messing, laufen davon an, so dass man bei Arbeiten mit diesem Gase in Laboratorien Instrumente aus diesen Metallen, so wie Leuchter, Knöpfe u. dergl., verwahren muss, wenn sie nicht auf der Oberfläche mit einem dünnen Häutchen von Schwefelmetall anlaufen sollen. Die Luft in einem Zimmer kann mit so viel von diesem Gase vermischt sein, dass sie einen höchst unangenehmen Geruch hat, ohne dass sie deshalb beim Einathmen schädlich ist. Aber in größerer Menge bewirkt es Entzündung in der Luftröhre und den Lun-

gen, die sich schwierig heilen lässt, und in noch größerer Menge eingeathmet, bewirkt es sogleich den Tod. Thénard führt an, dass Vögel in einer Luft sogleich sterben, welche nicht mehr als  $\frac{1}{1500}$  ihres Volumens Schwefelwasserstoffgas enthält, und dass ein Hund stirbt, wenn die Luft  $\frac{1}{8}$  Procent davon enthält.

Das Schwefelwasserstoffgas wird schwierig von Wasser aufgenommen. Nach de Saussure's Versuchen, nimmt Wasser bei  $+ 18^{\circ}$   $2\frac{1}{2}$ mal sein Volumen davon auf; nach denen von Thénard und Gay-Lussac, bei  $+ 11^{\circ}$  3mal sein Volumen. Das mit dem Gase gesättigte Wasser ist ungefärbt, hat den Geruch des Gases und röthet Lackmuspapier. Nach einigen Stunden wird es milchicht und unklar, aus dem Grunde weil der Sauerstoff der in dem Wasser enthaltenen Luft etwas von dem Gase zersetzt und Schwefel fällt. Wird die Flüssigkeit in Berührung mit der Luft gelassen, so fängt sie von der Oberfläche an, sich zu trüben, und erleidet dann dieselbe Veränderung bis nach unten. In verschlossenen Gefäßen erhält sie sich unverändert. Das Gas entweicht leicht aus dem Wasser, und durch Kochen wird es vollkommen daraus vertrieben. Diese Lösung in Wasser wird von allen den Körpern zersetzt, welche das Gas zersetzen, z. B. Chlor, Jod, schweflige Säure, Salpetersäure u. a., wobei die Flüssigkeit getrübt und Schwefel gefällt wird. Alkalien, alkalische Erden und Metalloxyde zerstören im Augenblicke den Geruch der Flüssigkeit, und erzeugen Wasser und ein Schwefelmetall.

In der Natur kommen verschiedene Quellwasser vor, welche Schwefelwasserstoff aufgelöst enthalten. Diese Wasser werden *hepatische* genannt und oft als Heilmittel angewandt. Sehr viele Quellen in Schweden enthalten dieses Gas, aber in so geringer Menge, dass es nur durch den Geruch entdeckt werden kann, wenn man ein Glas zur Hälfte mit dem Wasser füllt, dasselbe mit der Hand bedeckt, und es dann nach einigem Umschütteln unter die Nase hält. In diesen Wassern ist das Schwefelwasserstoffgas nicht selten ein Product der Fäulniss organischer Materien, welche in der Nähe der Quellen in der Erde versteckt liegen. In der Pharmacie bereitete man ehemals einen sogenannten *Liquor probatorius* zur Entdeckung eines Bleigehaltes im Weine; dies war eine Flüssigkeit, welche zugleich Schwefelwasserstoffgas und Chlorwasserstoffsäure enthielt.

Das Wasserstoffsulfid wird auch von Alkohol aufgelöst, welcher, nach de Saussure, sein 6faches Volumen davon aufnehmen kann. Die Lösung erhält nach einigen Tagen einen eigenen Nebengeruch, welcher davon herrührt, dass das Wasserstoffsulfid einen kleinen Theil des Alkohols in Schwefeläthyl verwandelt.

Das Wasserstoffsulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Wasserstoff . . . .	5,842 . . . .	2
Schwefel . . . . .	94,158 . . . .	1

Atomgewicht 213,645 = HS oder  $\frac{H}{S}$ . In Gasform besteht es aus 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volum Schwefelgas, condensirt von 3 zu 2 Volumen, woraus das specifische Gewicht desselben nach der Rechnung = 1,1804 wird. Es verbindet sich nicht mit anderen Schwefelbasen als mit den Sulfureten der Radicale der Alkalien und der alkalischen Erden. Mit den fixen Schwefelalkalien bildet es Schwefelsalze, welche crystallisiren, und welche, bei Abhaltung des Luftzutritts, im stehenden Fluss geschmolzen werden können, ohne sich zuersetzen.

Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs als Reagens ist in der Chemie von großer Ausdehnung

*Wasserstoffsupsulfuret.* Schwefel und Wasserstoff können sich in noch einem andern Verhältniss mit einander verbinden, und bilden dann einen tropfbarflüssigen Körper. Dieser wird erhalten, wenn man eine concentrirte Auflösung von Schwefelkalium, welches aus kohlen-saurem Kali durch Schmelzen mit Ueberschuss an Schwefel bereitet worden ist, in mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen eintröpfelt. Die Radicale der Alkalien verbinden sich, in der sogenannten Hepar, mit einer verhältnissmäßig weit größern Menge Schwefel, als das Eisen im Schwefeleisen, daher, wenn diese Verbindungen durch Säuren zerlegt werden, sich mehr Schwefel ausscheidet, als erforderlich ist, um mit dem, bei der Oxydation des Metalls frei gewordenen, Wasserstoff Schwefelwasserstoffgas zu bilden.

Wenn man eine Säure tropfenweise in die hepatische Auflösung gießt, so schlägt sich Schwefel nieder, indem Schwefelwasserstoff in Gasform entweicht. Wenn man aber umge-

kehrt, nach der obigen Vorschrift, die hepatische Auflösung in die Säure gießt, so tritt der meiste Schwefel mit dem Wasserstoff in Verbindung, und es wird der tropfbarflüssige Schwefelwasserstoff erzeugt. Wenn diese Operation gelingen soll, so müssen die Flüssigkeiten weder zu concentrirt, noch zu verdünnt sein, und im lauwarmen Zustande unter stetem Umschütteln vermischt werden. Es bildet sich dabei ein gelblicher, ölähnlicher Körper, der zu Boden sinkt, und der, wenn nicht allzuviel Schwefelwasserstoff in Gasform entweicht, klar ist. Warum sich dieser Körper nur in einer sauren Flüssigkeit bildet, und in einer alkalischen augenblicklich zerstört wird, können wir nicht genügend erklären; dasselbe ist aber auch mit dem Wasserstoffsuperoxyd der Fall, indem die Säuren seine Existenz begünstigen, und die Alkalien die Trennung seiner Bestandtheile befördern. Mit diesem Körper hat das Wasserstoffsupsulfuret auch noch andere Aehnlichkeiten, wie Thénard gefunden hat. Wie jenes bewirkt es auf der Haut einen weissen Fleck, begleitet von einer stechenden Empfindung, die auf der Zunge ganz unerträglich ist. Es wird von allen den Körpern zersetzt, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoffgas veranlassen; so z. B. wird Schwefelwasserstoffgas mit Aufbrausen daraus entwickelt durch Pulver von Kohle, Platin, Iridium, Gold, Mangansuperoxyd; und die Oxyde von Gold und Silber, auf welche es getropft wird, werden davon augenblicklich und unter Feuererscheinung zersetzt. Wasser, Alkohol und Aether streben dasselbe zu zersetzen; die beiden ersteren ziehen Schwefelwasserstoff aus, und vom letztern wird es aufgelöst, aus welcher Auflösung aber bald Schwefel in Krystallen sich abzusetzen anfängt.

Für sich zersetzt sich das Wasserstoffsupsulfuret nach und nach in Schwefel und in Schwefelwasserstoffgas. In dicht schließenden Gefäßen, z. B. in zugeschmolzenen Glasröhren welche aber davon leicht zersprengt werden können condensirt sich dabei liquides Wasserstoffsulfid. Auf Löschpapier verfließt erst etwas Schwefelwasserstoffgas, dann aber bleibt eine gelbliche, den Fingern wie Terpenthin anklebende, halbdurchsichtige Masse zurück, die einen eigenen, dem des Schwefelwasserstoffgases unähnlichen, widerlichen Geruch hat, und welche erst nach einigen Tagen erstarrt.

Wenn man das Wasserstoffsupersulfuret in der sauren Flüssigkeit erhitzt, so kann diese ziemlich lange gekocht werden, ehe es ganz in Schwefelwasserstoffgas und Schwefel zerlegt wird. Die Dämpfe der kochenden Flüssigkeit, nachdem sie nicht mehr so stark nach Schwefelwasserstoff riechen, haben den eigenthümlichen Geruch der ölähnlichen Verbindung, greifen die Nase und die Augen, beinahe wie Cyangas, an, und setzen auf kalte Körper eine trübe, milchähnliche Flüssigkeit ab. Hieraus scheint hervorzugehen, als gebe es noch eine Verbindung zwischen Schwefel und Wasserstoff, mit einer größern Proportion Schwefel, als in dem ölartigen Supersulfuret, welche sich auch auf trockenem Wege zu bilden scheint, indem nach Dumas Schwefel, den man gelinde in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, eine bedeutende Menge von dem durch Zersetzung jenes Gases entstandenen Schwefelwasserstoffgas absorbiert.

Die Zusammensetzung des Wasserstoffsupersulfurets ist noch nicht bekannt. Wenn der Wasserstoff darin mit einer der höchsten Schwefelungsstufe des Kaliums entsprechenden Menge Schwefel verbunden sein sollte, so wäre er darin mit 5mal so viel Schwefel, als im Schwefelwasserstoffgase, vereinigt, d. h. diese Verbindung würde dann bestehen aus 1 Doppelatom Wasserstoff und 5 At. Schwefel  $HS^5$ . Da aber, bei der Bildung dieser Verbindung, immer etwas Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, so wäre es wohl möglich, dass sie mehr Schwefel enthielte.

## 2. Stickstoffsulfid.

Diese Verbindung ist 1837 von Soubeiran entdeckt worden. Man lässt Schwefelchlorid (SGL, S. 233) in einem auswendig abgekühlten Gefäße sich mit wasserfreiem Ammoniakgas sättigen. Dadurch bildet sich eine Verbindung des Schwefelchlorids mit Ammoniak, die sowohl in Betreff der Einzelheiten ihrer Bereitung, als auch ihrer Eigenschaften in der Halurgie bei den Ammoniaksalzen ausführlicher beschrieben werden soll. Legt man dieses Schwefelchlorid-Ammoniak in ein Gefäß, welches auswendig durch mit Eis gemengtes Wasser abgekühlt wird, und gießt dann abgekühltes Wasser darauf, so zersetzt es sich dadurch. Das Wasser löst freies Ammoniak und Chlorammonium (Salmiak) auf, und lässt ein gelbes oder grünliches Pulver zurück, welches das Stickstoff-

Sulfid ist. Dasselbe wird dann mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis das durchgehende Wasser nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, worauf man das Wasser mit starkem Alkohol wegwäscht. Das Stickstoffsulfid wird dann durch Pressen zwischen Löschpapier vom Alkohol befreit und nun im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Bei dieser Bereitung wird es leicht mit ein wenig freiem Schwefel gemengt erhalten, den man darin entdeckt, wenn man ein wenig davon in warmes Wasser legt und damit an einem warmen Orte stehen lässt; das reine Sulfid löst sich dann klar auf, während der Schwefel, wodurch es verunreinigt ist, ungelöst zurückbleibt. Dieser Schwefel muss daraus durch siedenden wasserfreien Aether ausgezogen werden, der aber auch immer ein wenig vom Sulfid mit auflöst.

Das erhaltene Sulfid ist pulverförmig und gelb oder grün gefärbt. Mit grüner Farbe wird es erhalten, wenn bei der Bereitung aus Schwefelchlorid-Ammoniak die Abkühlung nicht hinreichend war, um die Masse vor Erhitzung zu schützen; aber diese grüne Farbe verschwindet, ohne dass sie wiederkehrt, wenn man das Sulfid bis zu  $+ 100^{\circ}$  erhitzt, oder wenn es mit Ammoniakgas oder mit Schwefelchloridgas in Berührung kommt, welche davon jedoch nicht absorbirt werden. Die Farbe wird dann rein gelb. Es kann krystallisirt erhalten werden, wenn man es in Aether auflöst, der wasserfrei sein muss, und diese Lösung dann in einem lose bedeckten Gefäße freiwillig verdunsten lässt. Es setzt sich auch zuweilen aus den Dämpfen des Schwefelchlorid-Ammoniaks, die dabei eine freiwillige Zersetzung erleiden, in Krystallform ab. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur ist dieses Sulfid geruchlos, aber beim Erwärmen nimmt es einen ganz eigenen Geruch an. Es ist im Anfange geschmacklos, aber hintennach schmeckt es scharf, was jedoch bald wieder verschwindet. Durch Reiben wird es elektrisch. Es ist nicht flüchtig. Erhitzt man es rasch, so zersetzt es sich augenblicklich unter Feuererscheinung und Explosion, wenn es in verschlossenen Gefäßen geschieht, eine Eigenschaft, die vielen Stickstoff-Verbindungen sowohl von Metalloiden, als von verschiedenen Metallen angehört. Geschieht dagegen die Erhitzung langsam, so zersetzt es sich bei  $+ 140^{\circ}$  ruhig in Stickgas, welches weggeht, und in Schwefel, der geschmolzen zurückbleibt. Es ist in Wasser nicht löslich,



das selbe wirkt bei 0° wenig darauf ein. In Wasser unter 10° kann es mehrere Tage lang liegen, ohne eine besondere Veränderung zu erleiden. Aber je wärmer dasselbe ist, desto rascher verschwindet das Sulfid darin, indem es sich zersetzt, wobei sich der Schwefel zu unterschwefliger Säure oxydirt und der Stickstoff mit dem Wasserstoff des Wassers Verbindung tritt und Ammoniak bildet, welches mit der unterschwefligen Säure verbunden zurückbleibt. Aus 2 Atomen Stickstoffsulfid und 6 Atomen Wasser entstehen 3 Atome unterschwefliger Säure ( $\text{S}_2$ ) und 2 Äquivalente Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). In wasserfreiem Alkohol, so wie auch von wasserfreiem Aether wird es in sehr geringer Menge unverändert aufgelöst. Enthält sie Wasser, so zersetzt es sich damit. Von Schwefelchlorid wird es mit rother Farbe aufgelöst. Kaustisches Kali verwandelt es augenblicklich in unterschweflige Säure, welche sich mit dem Alkali vereinigt, und in Ammoniak, welches abdestillirt wird. Mit Schwefelalkalien vereinigt es sich zu hyacinthfarbenen Schwefelsalzen, die jedoch, wenn sie sich in Wasser aufgelöst befinden, bald zerstört werden, wobei die Farbe verschwindet. Seine Zusammensetzung lässt sich aus den Producten seiner Zersetzung in Wasser ableiten. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Stickstoff . . .	22,682	2
Schwefel . . .	77,318	3

Atomgewicht 780,531 =  $\text{NS}_3$  oder  $\text{N}^{\text{S}}$  \*).

### 3. Sulfurete und Sulfide des Phosphors.

Diese Körper sind vergleichungsweise seltener Gegenstand von Untersuchungen gewesen, als die Verbindungen zwischen den meisten anderen Metalloiden, und sind deshalb größtentheils unbekannt geblieben. Ich habe schon S. 213 die Resultate der Versuche angeführt, welche darüber angestellt waren. Seitdem habe ich selbst eine Untersuchung darüber ausgeführt, um diese Lücke in unseren Kenntnissen von den elektronega-

\*) Es müsste also eigentlich stickstoffiges Sulfid (Sulfidum nitrosum) genannt werden. Indessen da dieser Name im Deutschen gar zu übellautend ist, mag vorläufig der oben angewandte bleiben, bis die Verbindung  $\text{NS}^{\text{S}}$ , der er eigentlich zukommt, entdeckt wird.

tiven Schwefelverbindungen des Phosphors hier ausfallen können, aus welcher ich die Resultate mittheilen will.

Der Phosphor ahmt in seinem Verhalten zum Schwefel gänzlich sein Verhalten zum Sauerstoff nach, und bildet damit Verbindungen, welche dem Phosphoroxyd, der unterphosphorigen Säure, phosphorigen Säure und der Phosphorsäure proportional sind; mehrere derselben können in zwei ungleich isomerischen Modificationen erhalten werden, gleichwie Phosphorsäure, Phosphorwasserstoff und Phosphorstickstoff. Die niedrigeren Schwefelverbindungen des Phosphors entstehen, gleich denen mit dem Sauerstoff, in wenig erhöhten Temperaturen ohne besondere Wärmeentwicklung bei der Vereinigung, die zwischen dem Schmelzpunkt des Phosphors und  $+ 100^\circ$  mit der größten Leichtigkeit stattfindet. Aber welcher Ueberschuss an Schwefel auch vorhanden sein mag, so wird doch auf diese Weise kein phosphoriges Sulfid oder Phosphorsulfid hervorgebracht, sondern es theilt sich die bei  $+ 100^\circ$  flüssige Verbindung beim Erkalten in ein Supersulfuretum, welches krystallisirt, und in flüssiges unterphosphoriges Sulfid. Erhitzen man dagegen den Phosphor mit einem Ueberschuss an Schwefel stärker, so schmelzen sie anfangs zusammen, und dann verbrennt der Phosphor, wenn die Temperatur bis auf eine gewisse Gradzahl über  $+ 100^\circ$  gestiegen ist, auf Kosten des Schwefels mit intensivem Feuer-Phänomen und unter einer so gewaltsamen Explosion der geschmolzenen Masse, dass das Gefäß zertrümmert wird. Diese Explosion findet auch in luftleeren Raume statt. Auf den Stücken des zerschlagenen Gefäßes findet man dann Phosphorsulfid in Gestalt eines dünnen, blassgelben, durchsichtigen Ueberzugs abgesetzt. Der Versuch ist gefahrvoll, weil man dabei nicht allein der Möglichkeit ausgesetzt ist, durch die gewaltsam umhergeschleuderten Stücke des Gefäßes verwundet zu werden, sondern auch Brandverletzungen durch die Masse erhalten kann, welche außerdem leicht Anzündungen bewirkt, wenn sie auf entzündliche Gegenstände trifft. Es ist also ein Versuch, den man niemals ohne die größten Vorsichtsmafsregeln vornehmen darf. Diese gewaltsame Verbrennung des Phosphors auf Kosten des Schwefels findet jedoch nach meiner Erfahrung niemals unter  $+ 100^\circ$  statt.

Der Phosphor liefert, in seinen niedrigeren Schwefelungs-

fen, Verbindungen in zwei von einander sehr abweichenden isomerischen Modificationen, welche deutlich den Phosphor im ungleichen allotropischen Zustande enthalten. So weit man folgern kann, wird der eine von dem Phosphor seiner gewöhnlichen Form ausgemacht, und der andere in dem rothen Phosphor in dem Zustande, worin er durch den unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts übergeht (S. 193).

Ich werde daher jede von den ungleichen isomerischen Modificationen der niedrigeren Schwefelverbindungen für sich anführen, weil sie auf ungleiche Weise erhalten werden und weil sie sehr ungleiche Eigenschaften besitzen.

*Schwefelverbindungen des Phosphors in seinem gewöhnlichen allotropischen Zustande.*

*Phosphorsulfuretum* wird erhalten, wenn man 2 Aequivalentgewichte Phosphor mit 1 Atomgewicht Schwefel zusammenschmilzt. Dieses Zusammenschmelzen kann unter ausgekochtem Wasser geschehen, oder in einem Rohr, in welches Phosphor und Schwefel eingewogen werden, worauf man das Rohr verschließt und eine Weile bei Seite legt, damit der Sauerstoff in der darin eingeschlossenen Luft von dem Phosphor aufgenommen wird. Die Verminderung, welche der Phosphor dadurch erleidet, ist zu geringe, um einen wesentlichen Einfluss auszuüben. Das Zusammenschmelzen geschieht entweder in einer Kachelofennische, wo die Temperatur nicht  $\pm 100^{\circ}$  erreicht, oder dadurch, dass man das Gefäß in ein Wasserbad einsenkt. So bald der Phosphor geschmolzen ist, vereinigt sich der Schwefel augenblicklich damit. Es kann auch auf nassem Wege hervorgebracht werden, wenn man nach Löttger (S. 214) den Phosphor mit einer Auflösung von Kaliumsupersulfuretum (Hepar) in Alkohol digerirt. Der Phosphor reducirt das Supersulfuret zu einer niedrigeren Schwefelungsstufe, und verwandelt sich dadurch selbst in das Sulfuret, ohne nachher aus der im Ueberschuss vorhandenen Hepar mehr Schwefel aufnehmen zu können.

Das Phosphorsulfuret ist bei  $0^{\circ}$  und darüber flüssig, klar und farblos; es raucht an der Luft und riecht nach Phosphor. Es ist dickflüssig, wie fettes Oel, und lässt sich in einer nicht sauerstoffhaltigen Atmosphäre unverändert überdestilliren. Einige

wenige Grade unter dem Gefrierpunkte erstarrt es zu einer Masse von feinen, farblosen Krystallen. Es entzündet sich leicht in der Luft, besonders wenn es von einem porösen Körper eingesogen wird. In einer gut gefüllten und verschlossenen Flasche lässt es sich unter ausgekochtem Wasser aufbewahren. In lufthaltigem Wasser oxydirt sich der Phosphor allmählig auf Kosten der Luft zu Phosphorsäure, durch welche das Wasser sauer wird. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Wasserstoffsulfid in Gasform, aber ziemlich langsam. Einige Grade unter dem Siedepunkte des Wassers sieht man sich eine Luftblase im Mittelpunkte bilden, welche langsam größer wird und die Mitte des Liquidums erhöht, bis sie dasselbe verlässt und weggeht mit dem Geruch nach Schwefelwasserstoff, worauf sie bald wieder durch eine neue ersetzt wird. Das Phosphorsulfuret ist unlöslich in Alkohol und in Aether, aber dieselben werden dadurch allmählig verändert, auch ohne Zutritt der Luft, und die neuen Producte lösen sich in der Flüssigkeit auf, so dass sich das Phosphorsulfuret unverändert erhält und nur allmählig vermindert. Von fetten und flüchtigen Oelen wird es in geringer Menge aufgelöst, die Lösung leuchtet im Dunkeln und raucht schwach, wenn sie mit der Luft in Berührung ist. Beim Digeriren mit den Hydraten von Kali oder Natron oxydirt sich der Phosphor zu Phosphorsäure auf Kosten sowohl des Alkali's als auch des Wassers, während sich sowohl das metallische Radical als auch der Wasserstoff des Wassers mit Schwefel vereinigt, so dass phosphorsaures Alkali, Alkalisulphydrat und ein Polysulfuretum des Radicals vom Alkali gleichzeitig in der Flüssigkeit gebildet werden, bis zuletzt nur noch schwefelfreier Phosphor übrig ist, der beim Erkalten erstarrt.

Es löst in der Wärme noch mehr Phosphor auf, der beim Erkalten in den regelmäßigen Krystallen daraus anschießt, deren bereits oben bei Beschreibung des Phosphors erwähnt wurde.

Das Phosphorsulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Phosphor . . .	79,592	4
Schwefel . . .	20,408	1

Atomgewicht 985,735 = P<sup>2</sup>S.

*Unterphosphoriges Sulfid* wird erhalten, wenn man 1 Aequivalent Phosphor mit 1 Atom Schwefel auf die bei dem Sulfid angeführte Weise zusammenschmilzt. Die Verbindung wird leicht trübe, dadurch, dass sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft eine Portion Phosphoroxyd bildet. Dieses Oxyd verzieht die Oberfläche und erhält sich, wenn es in das Sulfid eindringt, lange Zeit darin aufgeschlämmt. Am Ende klärt es sich jedoch. Am leichtesten erhält man es klar, wenn man das eine Ende eines Glasrohrs in eine feine Spitze auszieht, und dasselbe durch diese unter Wasser ausfließen lässt, unter dem Druck einer höhern Wassersäule. Man kann auch das Ende eines Glasrohrs mit Leinwand überbinden, das unterphosphorige Sulfid dann in das Rohr und oben darauf ein wenig Wasser gießen, und nun das Liquidum mit einem passenden Stempel unter Wasser durch die Leinwand pressen. Man erhält es auch durch Schütteln mit Ammoniak klar, aber dieses wirkt allmählig auf seine Zusammensetzung ein.

Das unterphosphorige Sulfid ist ein klares, hellgelbes, schwerflüssiges Liquidum, welches das Licht stark bricht. Es besitzt einen starken widrigen Geruch, gemengt aus dem der phosphorigen Säure und dem des Chlorschwefels. Der Geruch nach phosphoriger Säure rührt davon her, dass sich diese Säure beim Zutritt der Luft bildet. In einer sauerstofffreien Luft lässt es sich unverändert destilliren. Sein Gas ist farblos. Bei einer gewissen Gradzahl unter 0° erstarrt es zu einer aus kleinen Krystallen verwebten, farblosen Masse; aber es bedarf zu diesem Erstarren einer niedrigeren Temperatur, als es vorhergehende. In der Luft raucht es und im Dunkeln leuchtet es. Es haftet stark an festen, trockenen Körpern. Bekommt man ein wenig davon an die Finger, so lässt es sich leicht durch Seife und Wasser wegwaschen, wenn man nicht vorher die Haut mit Oel eingerieben hat. In der Luft entzündet es sich leicht bei wenig erhöhter Temperatur, und es brennt dann mit einer leuchtenden Phosphorflamme und dickem Rauch; aber es entzündet sich nicht von selbst, wenn man es in Tropfenform auf einen festen Körper fallen lässt. Wird es vorher in der Luft von einem porösen Körper eingesogen, so leuchtet es sich bald und fängt Feuer. Gießt man ein wenig unterphosphoriges Sulfid auf ein Uhrglas, stellt dieses unter eine Glocke neben ein anderes Uhrglas, welches Wasser ent-

hält, und schiebt dann einen kleinen Keil unter den Rand der Glocke, damit sich darin die Luft langsam umwechseln kann, so füllt sich die Glocke mit einem Rauch. Ihre Innenseite bekleidet sich allmählig mit einem sauren Thau, und um das unterphosphorige Sulfid herum sammelt sich ein klares Liquidum. Sowohl der Thau auf der Innenseite der Glocke als auch die Flüssigkeit in beiden Uhrgläsern ist eine Auflösung von Phosphorsäure und Schwefelsäure. Daraus erkennt man, dass das unterphosphorige Sulfid in der feuchten Luft abdestillirt und in Dampfform seine Bestandtheile auf Kosten derselben zu wasserhaltigen Säuren oxydirt, weil diese Säuren, einmal gebildet, nicht so flüchtig sind, dass sie abdunsten konnten; aber wenn sie sich in der Luft bilden, setzen sie sich auf nebenstehende feste Körper oder in Wasser ab.

Ganz anders ist das Verhalten in trockner Luft, die sich spärlich erneuern kann. Ueberlässt man es sich z. B. in einem Rohr, welches mit einem lose eingesetzten, nicht dicht schließenden Kork versehen ist, so sieht man, dass sich unter dem Kork eine weisse Masse ansetzt, und in dem leeren Theil auf der Innenseite des Rohrs braune Flecke entstehen, die allmählig zunehmen, so dass sich die Innenseite des Rohrs mit einer allmählig dicker werdenden, braunen Haut überzieht; aus dem Grunde des unterphosphorigen Sulfids setzen sich gelbe Krystalle von Supersulfuret ab, und allmählig sinken darin Portionen von der braungelben Masse zu Boden, welche man unter dem Sulfid als ein zähes Liquidum erkennt. Wird nach Verlauf von zwei bis drei Wochen der Kork herausgezogen, so entzundet sich die weisse Masse, welche phosphorige Säure ist. Man füllt dann sogleich das Rohr mit Wasser und lässt es eine halbe Stunde lang stehen, wodurch die braune Masse zersetzt wird, und das Rohr dann ein dickes, blass orangegelbes Magneten enthält, welches aus Phosphorsäure und Schwefelsäure besteht mit aufgeschlämmtem Phosphoroxydhydrat. Mit mehr Wasser herausgespült, setzt sich das letztere daraus in Menge ab, ohne sich zu klären, bis man es bis zu  $+ 80^{\circ}$  erhitzt, in welcher Temperatur das Oxydhydrat vollkommen niederfällt, und auf einem Filtrum gesammelt, dann gewaschen und getrocknet werden kann. Es enthält, wenn man es mit Sorgfalt bereinigt hat, keinen Schwefel. Die braune Masse ist eine wasserlösliche Verbindung von Phosphorsäure und Schwefelsäure mit Phos-

oxyd, die durch Wasser zersetzt wird. Der größte Theil des Schwefels wird in dem krystallisirten Supersulfuret abgetrennt. Diese Bereitungsmethode des Phosphoroxys ist daher bedeutend weniger kostbar, als die S. 565 angeführte, bei welcher man Phosphorchlorür dazu anwendet \*).

Gießt man unterphosphoriges Sulfid auf den Boden eines Rohrs, welches dann sehr lose verschlossen wird, so dass sich die Luft darin erneuern kann, und setzt man das Rohr auf eine Sandkapelle, die man dann erhitzt, so bedeckt es sich bald mit einer weissen, selbstentzündlichen Masse, die bedeutend zunimmt, und welche hauptsächlich phosphorige Säure enthält; ganz so, wie es mit Phosphor allein der Fall ist.

Unter ausgekochtem Wasser in einer angefüllten Flasche erleidet es wenig Veränderung. Das Wasser bleibt klar; und wenn man nach einigen Tagen die Flasche öffnet, so riecht das Wasser nach Wasserstoffsulfid, ein Beweis, dass es langsam auf die Zusammensetzung des Wassers einwirkt. Unter saurem Wasser in einem offenen Gefäße wird das Wasser durch sich abscheidenden Schwefel trübe. Aber diese Zersetzung geschieht so langsam, dass man es Monate lang unter Wasser in einem offenen Gefäße aufbewahren kann, ohne einen sehr bedeutenden Verlust zu erleiden. Zu Alkohol, Aether, Oelen und flüchtigen Oelen verhält es sich wie das vorhergehende.

In sauerstofffreiem Stickgas und Wasserstoffgas verdunstet es, wobei es leuchtet. Wird das mit unterphosphorigem Sulfid gesättigte Gas durch ein Rohr in die Luft getrieben, so leuchtet es und bildet ebenfalls eine schwache Flamme, die auch bei schwachem Tageslichte sichtbar ist; aber man kann einen

---

\*) Das Phosphoroxyd kann man auch aus reinem Phosphor bereiten. Man füllt eine Flasche mit Kohlensäuregas, wirft eine Portion gut abgetrockneten Phosphors hinein, verschließt die Flasche, schmilzt den Phosphor darin, lässt ihn auf der Innenseite der Flasche umherfließen und dann erkalten, so dass er nach dem Erstarren einen dünnen Ueberzug darauf bildet. Nach dem Erkalten wird der Stöpsel ausgezogen und zwischen ihm und dem Hals ein Papierstreifen geschoben. Dann ersetzt die Luft allmählig die Kohlensäure, und nach einer oder einigen Wochen hat sich der Phosphor in eine rothbraune Masse verwandelt, die sich durch Wasser in Phosphorsäure, phosphorige Säure und Phosphoroxydhydrat theilt; aber dabei entsteht auch eine Portion Phosphor in der milchweissen Modification.

Finger dagegen halten, ohne die geringste Wärme zu empfinden.

Durch Digestion mit kaustischen Alkalien wird es auf die Weise zersetzt, dass phosphorsaures Alkali, Alkalisulfhydrat und ein Multisulfuret des alkalischen Metalls von der Flüssigkeit aufgelöst werden, wobei nur wenig schwefelfreier Phosphor ungelöst zurückbleibt.

Erhitzt man es gelinde mit Schwefelmetallen in sauerstofffreien Gasarten, z. B. in Wasserstoffgas, so vereinigt es sich damit unter starker Wärmeentwicklung, durch welche ein großer Theil des unterphosphorigen Sulfids mit explosionsähnlicher Heftigkeit überdestillirt. Die Verbindung ist ein Hyposulfophosphit, was aber, wie wir bald sehen werden, das unterphosphorige Sulfid in einer andern isomerischen Modification enthält. Bei der Digestion mit Lösungen von Metallen werden aus diesen langsam Schwefelmetalle gefällt, die verschiedene Quantitäten von Hyposulfophosphiten enthalten. Der Phosphor darin oxydirt sich allmählig auf Kosten der Metallsalze, so dass man niemals dieselben Resultate bekommt. Das dabei sich bildende phosphorsaure Metalloxyd löst sich in den meisten Fällen in der aus dem Metallsalze freigewordenen Säure auf. Es ist schwierig, die auf diese Weise sich niederschlagenden Salze jedes Mal gleich zu erhalten, weil sich bei der ungleichen Concentration der Lösung des Metallsalzes und nach ungleicher Temperatur ungleiche Quantitäten von Phosphor in dem Niederschlage auf Kosten des Metalloxyds oxydiren. Aber die Salze, welche sich auf diese Weise bilden, enthalten das unterphosphorige Sulfid in einer andern isomerischen Modification, als die, welche auf trockenem Wege entstehen. Mit den leicht reducirbaren Metallen werden nur Schwefelmetalle gefällt, z. B. mit Silbersalzen. Aber Kupfer giebt schon einen Niederschlag von Kupfer-Hyposulfophosphit. Aus einer Lösung des Kupferchlorürs in kaustischem Ammoniak wird eine dunkelrothe Verbindung gefällt, die dem Oxyd ähnlich aussieht. Aus schwefelsaurem Kupferoxyd, welches mit Ammoniak bis zu einer blauen Flüssigkeit gemengt worden ist, fällt eine dunkelbraune Verbindung nieder; die erstere ist Kupfer-Hyposulfophosphit im Minimum des Schwefelgehalts und die letztere ist dieselbe Verbindung von Kupfer im Maximum des Schwefelgehalts. Diese Salze werden in der L.



mer durch Phosphorsäure, die sich auf Kosten der Luft bildet. Sie müssen daher nach dem Auswaschen rasch ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsture getrocknet werden.

Das unterphosphorige Sulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Phosphor . . . .	66,192	2
Schwefel . . . .	33,808	1

Atomgewicht 593,450 = PS oder P. Seine Sättigungscapazität ist daher so, dass die Schwefelbase eben so viel Schwefel enthält, wie das Sulfid.

*Schwefelverbindungen des Phosphors in seinem rothen allotropischen Zustande.*

Werden die vorhergehenden Verbindungen in Berührung mit der Schwefelverbindung eines elektropositiven Metalls gelinde erhitzt, auch wenn sie nicht damit vereinigt sind, so werden sie allmählig roth und nehmen feste Form an, in welcher sie dann das Vermögen verloren haben, sich in der Luft, bei deren gewöhnlicher Temperatur, zu oxydiren, und bei der Aufbewahrung unter Wasser Wasserstoffsulfid darin zu entwickeln. Selbst die Hyposulfophosphite der stärkeren elektropositiven Schwefelbasen, mit denen man das flüssige unterphosphorige Sulfid lange Zeit erhitzt erhält, veranlassen diesen Uebergang in die rothe Modification.

*Rothes Phosphorsulfuretum* wird auf folgende Weise erhalten: In ein 6 bis 8 Zoll langes Rohr legt man eine 2 Zoll dicke Schicht wasserfreien kohlen-sauren Natrons, tropft flüssiges unterphosphoriges Sulfid darauf, so dass jenes hierdurch gelinde durchfeuchtet wird, verschließt das Rohr mit einem Stopfen, durch welchen ein enges Glasrohr geht, um sich entwickelndes Gas abzuleiten, und setzt das Rohr in eine Sandkapsel, so dass der Sand auswendig ein wenig höher steht, als das Salz in dem Rohr. Dann wird die Kapsel so erhitzt, dass ein mit Wasser gefülltes und neben das Rohr gestelltes Gefäß im steten Sieden sich erhält. Zieht man das Rohr von Zeit zu Zeit heraus, so sieht man, dass die Masse zuerst eine gelbe Farbe erhält, ohne zu schmelzen, dass sie sich

dann auf dem Boden röthet, was sich allmählig in der Masse höher hinauf erstreckt, während die Farbe immer tiefer roth wird. Oben vor die Salzmasse legt sich ein weißes selbstentzündliches Sublimat von phosphoriger Säure, gebildet auf Kosten der Luft in dem Rohre und der Luft, die sich allmählig durch das Ableitungsrohr erneuert. Wenn man dann bemerkt, dass sich die Masse nicht mehr höher hinauf röthet, so zieht man das Rohr aus der Sandkapelle und lässt es erkalten. Nach dem völligen Erkalten macht man eine oder zwei Linien unter der obern Grenze des Rothens an dem Rohr einen Feilstrich, bricht dasselbe da ab und wirft die abgebrochenen Enden sogleich in untergesetzten Gläsern mit Wasser, weil sich die entblößten Oberflächen der Salzmasse in demselben Augenblick entzünden, wo sie von der Luft berührt werden. Das Wasser löst dann Natrium-Sulfophosphit und außerdem phosphorsaures und kohleensaures Natron auf, während ein rothes Pulver ungelöst zurückbleibt, welches mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Filtrum, welches man auf Löschpapier legt, in der Luft getrocknet wird. Trocknet man es im luftleeren Raume über Schwefelsäure, so entzündet es sich leicht, wenn man Luft hineinlässt, und trocknet man es in der Luft über Schwefelsäure, so entzündet es sich ebenfalls leicht durch die Wärme, welche in Folge der raschen Condensirung des Wasserdampfes beim Herausnehmen entsteht. Enthält es die geringste Quantität von unverändertem flüssigen unterphosphorigen Sulfid, so kann es nicht getrocknet werden, ohne sich zu entzünden. Dies ist das Phosphorsulfuret.

Es hat folgende Eigenschaften: Seine Farbe ist schön tief zinnoberroth, höchst ähnlich dem auf trockenem Wege her vorgebrachten Phosphoroxyde, aber reiner. Es ist pulverförmig und zeigt unter dem zusammengesetzten Mikroskope kleine und glänzende Flächen, die eine krystallinische Textur zeigen; aber selbst das kleinste Korn ist undurchsichtig. Es hat weder Geruch noch Geschmack. In einem kleinen, mit Wasserstoffgas gefüllten Destillations-Apparate erhitzt, verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen. Es bekommt eine dunklere Farbe und wird zuletzt schwarz oder schwarzbraun; aber es nimmt beim Erkalten seine frühere Farbe wieder an. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen unaufhörlich, während sich in der Vorlage

ein farbloses Liquidum condensirt, welches das flüssige Phosphorsulfuret ist. Durch die Verwandlung in Gas ist es also aus der rothen Modification in die gewöhnliche übergegangen; aber dies geschieht nicht eher, als in einer Temperatur, die den Siedepunkt des letztern übersteigt. Reine Salpetersäure von 1,22 specifischem Gewicht wirkt anfänglich nicht darauf ein, aber nach einer kürzern oder längern Weile löst es sich auf einmal mit äußerster Heftigkeit darin auf. Eine verdünntere Salpetersäure greift es erst an, wenn man das Gemenge erwärmt.

Das rothe Phosphorsulfuret kann, ähnlich wie sich das Phosphoroxyd verhält, mit Schwefelbasen vereinigt werden, und in der Verbindung enthalten beide Bestandtheile gleich viel Schwefel.

Die Erklärung der Bildung dieses Sulfurets ist folgende: Bei Einwirkung der Hitze auf das Gemenge entsteht Natrium-alfosphphit und Phosphorsulfuret. Ist die Quantität des unterphosphorigen Sulfids zu gering, so erhält man Phosphor, und ist sie zu groß, so bekommt man andere rothe Verbindungen, die weniger Phosphor enthalten. Es ist also nöthig, dass die Quantität innerhalb gewisser Grenzen liege, vor allem aber, dass das unterphosphorige Sulfid nicht im Ueberschuss vorhanden sei. Die phosphorige Säure, welche sich über der Salzmasse bildet, entsteht dem größern Theil nach aus Phosphor, dem Schwefel zur Verbindung mangelt, und welcher sich bei einer Temperatur verflüchtigt, in welcher sich das rothe Sulfid sehr wohl erhält. Steigt bei dieser Bereitung die Hitze zu hoch, was jedoch auf einer gewöhnlichen Sandkapelle nicht wohl geschehen kann, so schwärzt sich die Masse ohne zu schmelzen; der Phosphor reducirt die Kohlensäure, und es bildet sich eine phosphorhaltige Kohle, gemengt mit phosphorurem und metaphosphorsaurem Natron, so wie die höchste Schwefelungsstufe von Natrium, wie ich bei dem Natrium-alfosphphit unter den Salzen ausführlicher darlegen werde.

*Unterphosphoriges Sulfid in der rothen Modification.* Das Rothe wird am besten auf folgende Weise erhalten: Man fällt ein Manganoxydulsalz mit Schwefelammonium oder mit Ammonium-Sulfhydrat, wobei jedoch viel Wasserstoffsulfid wegzugicht. Der blasseröthe Niederschlag wird gut ausgewaschen, trocknet und dann gelinde in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so lange, als Wasser und Schwefel davon

weggehen, worauf man ihn in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erkalten lässt und dieses wieder durch trockne Luft austreibt. Auf diese Weise erhält man Schwefelmangan in porösen Klumpen. Das auf trockenem Wege bereitete ist so dicht, als dass es zu diesem Versuche angewandt werden könnte. Man bläst dann an einem Glasrohr drei,  $\frac{1}{2}$  Zoll von einander entfernte Kugeln aus, und legt das Schwefelmangan in die mittlere. Dann gießt man mittelst einer Pipette flüssiges unterphosphoriges Sulfid darauf, so dass es wohl damit durchfeuchtet ist. Man hat dann sogleich einen Wasserstoffgas-Entwicklungs-Apparat zur Hand, aus dem das Gas durch ein Chlorcalciumrohr strömt, mit dem man das eine Ende des kleinen Apparats in Verbindung setzt, und die Luft daraus so rasch wie möglich durch das Wasserstoffgas austreiben lässt. Nachdem dieses geschehen, wird die mittlere Kugel sehr gelinde mit der Flamme einer Spirituslampe erhitzt. Das unterphosphorige Sulfid vereinigt sich dann mit dem Schwefelmangan unter solcher Wärmeentwicklung, dass der Ueberschuss des erstern mit fast gleicher Heftigkeit in beide Seitenkugeln getrieben wird. Es wird dann in dem Wasserstoffgasstrome an der dem Chlorcalciumrohr zunächst liegenden Kugel in die mittlere überdestillirt und aus dieser wieder in die letzte Kugel. Wenn in den beiden ersten Kugeln jede Spur von condensirtem unterphosphorigen Sulfid verschwunden ist, so lässt man den Apparat erkalten, während noch immer Wasserstoffgas dadurchströmen gelassen wird. Diese Operation erfordert eine sehr gelinde Hitze. Eine Spirituslampe mit cylindrischem Dochte, der nur so weit herausgezogen ist, dass die Flamme einen blauen Ring bildet, in einer Entfernung von 2 Zoll von der Kugel, reicht vollkommen hin und kann selbst schon zu stark wirken. Die Verbindung ist gelbgrün, und wenn die Hitze stark wird, so sieht man auf dem Boden der Kugel sogleich die dunkelgrünere Farbe des Schwefelmangans hervorkommen. Man lässt dann sogleich erkalten, so dass das noch übrige unterphosphorige Sulfid davon eingesogen und durch neue Erhitzung damit wieder vereinigt wird. Das Abdestilliren des unterphosphorigen Sulfids erfolgt sehr langsam, und sowohl das Präparat als auch die Innenseite des Glases zeigt hier und da rothe Flecken von dabei gebildetem rothen Schwefelphosphor. Das erhaltene gelbgrüne Präparat ist Mangan-Hyposul-

phosphit. Nach dem Herausnehmen entfernt man davon die rothen Flecken, welche nur äußerlich daran sitzen, und überläßt es mit Salzsäure, welche das Schwefelmangan unter Entwickelung von Wasserstoffsulfid auflöst und ein pomeranzenrothes Pulver übrig läßt, welches kein Schwefelmangan mehr enthält. Es wird gut ausgewaschen und in der Luft oder in der Schwefelsäure getrocknet. Es ist unterphosphoriges Sulfid.

Trocken hat es eine schöne und rein pomeranzenrothe Farbe, in welcher jedoch das Gelbe vorherrschend ist. Dem durch nassem Wege gebildeten Phosphoroxyd ist es so ähnlich, daß es im Ansehen nicht davon zu unterscheiden ist, wenn nicht dadurch, dass die Farbe des unterphosphorigen Sulfids rein roth ist. Es hat weder Geschmack noch Geruch, ist in der Luft und in Wasser unveränderlich, verwandelt sich durch trockne Destillation in flüssiges unterphosphoriges Sulfid, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen wird seine Farbe dunkler und zuletzt schwarz, aber während des Erkaltens erhält es seine primitive Farbe wieder. In der Luft entzündet es sich erst in einer Temperatur, welche  $+100^{\circ}$  nahe kommt, darüber oder darunter, und es brennt dann mit klarer Phosphorflamme und starkem Rauch. Legt man es in eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali, so entwickelt sich daraus ein nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, solange das Alkali überschüssig ist. Das Alkali löst dabei Phosphorsäure und phosphoriges Sulfid auf, aber nur schwierig und in geringer Menge. In der Wärme wird es dagegen unter Bildung derselben Producte, die das flüssige unterphosphorige Sulfid giebt, aufgelöst. Von kaustischem Ammoniak wird es sehr schwierig aufgelöst. Die Lösung ist stark gelb und behält bei der freiwilligen Verdunstung eine weiche, gelbe, halburchsichtige Masse, welche beim Uebergießen mit Wasser ein wenig unterphosphoriges Sulfid zurückläßt in Gestalt eines dunkelgelben Pulvers, während sich ein anderer Theil wieder auflöst, der daraus durch eine Säure niedergeschlagen werden kann. In diesem Falle bildet sich ein wenig unterphosphorigsaures Ammoniak und eine in der Flüssigkeit schwer lösliche Verbindung von Schwefelammonium mit unterphosphorigem Sulfid, vielleicht mit einem Ueberschuss des letztern, der sich beim Waschen des Ungelösten auflöst, mit Zurücklassung von einem ein wenig ammoniakhaltigen unterphosphori-

gem Sulfid. Aus diesen Lösungen wird es durch Säuren gefällt in Gestalt von gelben Flocken, die nach dem Trocknen dunkelgelb sind.

*Verbindung von Phosphorsulfuret mit unterphosphorigem Sulfid.* Behandelt man Schwefelzink, auf dieselbe Weise dargestellt wie das Schwefelmangan, wie dieses, mit unterphosphorigem Sulfid, wozu jedoch nur 2 Kugeln an dem Glasrohr erforderlich sind, weil durch die Vereinigung eine geringere Quantität von Wärme entwickelt wird, so bekommt das Schwefelzink anfangs eine gelbe, und nachher, unter fortgesetztem Erhitzen bis in der ersten Kugel kein condensirtes flüssiges unterphosphoriges Sulfid mehr vorhanden ist, eine schön rothe Farbe wie Mennige. Das Destillat enthält weniger Phosphor, als das unterphosphorige Sulfid, und setzt Krystalle ab, die wahrscheinlich Phosphorsulfid sind. Sie sind nicht untersucht. Die erhaltene Verbindung ist durch und durch roth und giebt ein sehr schön mennigrothes Pulver. Erhitzt man es sehr weit stärker, als bis zu der Temperatur, in welcher es gebildet wurde, so wird es im Destillationsgefäße weiß, und es destillirt ein flüssiger Schwefelphosphor über.

Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure löst sich das Schwefelzink daraus unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf, und zuletzt bleibt eine rothe Masse übrig, welche wenn die Verbindung in Stücken eingelegt wurde, die Gestalt derselben behält, die aber sehr leicht ist, sich häufig nach oben erhebt, und an den Seiten des Glases befestigt, von denen sie sich schwierig wieder in das Liquidum abbringen lässt. Nach dem Auswaschen kann sie über Schwefelsäure oder in der Luft getrocknet werden. Sie ist eine Verbindung von Phosphorsulfuret mit unterphosphorigem Sulfid. Bei der ersten Einwirkung des letztern auf das Schwefelzink wird gelbes Zinkhyposulphosphit gebildet, welches bei fortgesetzter gelinder Einwirkung der Hitze und des unterphosphorigen Sulfids in eine Verbindung von 1 Atom dieses Salzes mit 1 Atom Schwefelzink, gesättigt mit 1 Atom Phosphorsulfuret, verwandelt wird. Davon rührt die Eigenschaft des Destillats her, Krystalle von Phosphorsulfid abzusetzen.

Es bildet eine mennigrothe Masse von derselben Farbe wie die Zinkverbindung, ist geruch- und geschmacklos, und verändert sich nicht in der Luft. Bei der trocknen Destillation

Es geht es in eine entsprechende flüssige Verbindung über. Es entzündet sich weit unter  $+100^{\circ}$  und brennt mit leuchtender Phosphorflamme und dichtem Rauch. Es löst sich in siedendem unterphosphorigem Sulfid mit rother Farbe und bleibt nach dem Abdestilliren desselben in Gestalt eines tief rothen, was weichen Kuchens zurück, der Eindrücke vom Nagel annimmt. Es besteht nach meiner Analyse aus:

	Proc.	At.		Proc.	At.
Phosphor	74,52	6	oder:	Phosphorsulfuret . . . . .	62,42 1
Schwefel	25,48	2		Unterphosphorigem Sulfid	37,58 1

Atomgewicht  $2756,04 = P^2S + PS$ . Die Zinkverbindung, daraus es erhalten wird, ist, wenn sie kein freies Schwefelradikal enthält,  $= Zn P^2S + Zn P$ .

Die Existenz dieses Körpers und die Verwandlung desselben in eine entsprechende flüssige Verbindung weisen aus, dass eine solche Verbindung auch in der vorhergehenden Modification existirt, wiewohl in dieser die Existenz derselben nicht bewiesen werden kann, weil sie chemisch nicht von einer Einmischung von Phosphorsulfuret oder unterphosphorigem Sulfid befreit werden kann.

Die nun beschriebenen rothen Phosphorverbindungen, verhalten sich mit den entsprechenden flüssigen, und beide Arten sowohl mit dem gewöhnlichen, als mit dem rothen allotropischen Zustande des Phosphors, scheinen das früher Angeführte nahe wie möglich zur Gewissheit zu erheben, dass nämlich die eine Art den Phosphor in seinem gewöhnlichen, die andere ihn in seinem rothen Zustande enthält, und dass also diese isomerischen Modificationen von dem ungleichen allotropischen Zustande abhängig sind, in welchem sich das Radical befindet, entsprechend dem, was ich bereits Seite 16 im Allgemeinen angeführt habe. Hier können wir jedoch mit einiger Sicherheit erkennen, in welchem von den bei dem Radical bekannt gewordenen allotropischen Zuständen dasselbe in der Verbindung enthalten ist, was bis jetzt von keinem andern Grundstoff bekannt ist.

Wenden wir die hier gemachte Erfahrung an, so können wir auch für die isomerischen Verbindungen des Phosphors mit anderen Grundstoffen mit großer Wahrscheinlichkeit den allotropischen Zustand auffinden, in welchem das Radical in

der Verbindung enthalten ist. Das auf trockenem Wege, d. h. das bei der Verbrennung des Phosphors als Nebenproduct erhaltene Oxyd ist im Betreff der Farbe vollkommen dem rothen Sulfuretum gleich. Das bei gewöhnlicher Lufttemperatur hervorgebrachte ist hell pomeranzengelb. Wiewohl uns bei der Beurtheilung der beiden Säure-Modificationen die Farbe nicht mehr leitet, so lässt sich doch aus dem Vorhergehenden leicht folgern, dass das Radical der Pyrophosphorsäure der rothe Phosphor sei, und dass die gewöhnliche Phosphorsäure den Phosphor in seinem gewöhnlichen Zustande enthalte. Von den beiden Phosphorwasserstoffgasen ist das eine selbstentzündlich, das andere nicht; die gröfsere Oxydirbarkeit des erstern weist den gewöhnlichen Zustand des Phosphors an woraus folgt, dass das andere den rothen Phosphor enthält was noch weiter dadurch bestätigt wird, dass das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, wenn man es dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts aussetzt, in das nicht selbstentzündliche Gas übergeht, gleichwie der gewöhnliche Phosphor unter demselben Einfluss in die rothe Modification übergeht. Der Einfluss des Sonnenlichts bringt also in beiden Fällen dieselbe Wirkung hervor. — Von den beiden isomeren Phosphorstickstoffen, welche H. Rose entdeckt hat, wird der eine unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erwärmung hervorgebracht, und der andere unter Erhitzung (Vergl. S. 213). Der erstere ist weifs und bleibt beim Erhitzen weifs, der letztere ist dunkel, schwarz oder schwarzbraun, und wird beim Erhitzen weifs oder gelbweifs, aber er nimmt beim Erkalten seine frühere Farbe wieder an. Obgleich mit den Schwefelverbindungen, welche den rothen Phosphor enthalten, der Farbwechsel umgekehrt ist, lässt sich doch vermuthen, dass der letztere Phosphorstickstoff den Phosphor in der rothen allotropischen Modification enthält.

*Phosphoriges Sulfid.* Dieser Körper ist von Serullus entdeckt worden, der ihn erhielt, als er Phosphorsuperchlorid der Einwirkung von Wasserstoffsulfid aussetzte, wodurch Salzsäure und phosphoriges Sulfid gebildet wurden. Aber der hervorgebrachte Körper ist von ihm nicht genauer studirt worden.

Dasselbe kann auch auf andere Weise hervorgebracht werden. Man mengt das rothe unterphosphorige Sulfid mit der



Quantität Schwefel, welche genau erforderlich ist, um damit das phosphorige Sulfid zu bilden, legt das Gemenge in eine kleine Retorte und erhitzt es darin. In dem Augenblicke der Vereinigung entsteht eine Wärme-Entwickelung, durch welche ein kleiner Theil der Masse mit Heftigkeit verflüchtigt wird. Darauf fließt die Masse gleichförmig und sublimirt sich allmähig in Gestalt einer nicht krystallinischen, blass citronengelben Substanz, welche grösstentheils durchsichtig ist. Wird die Destillation unterbrochen, ehe sich alles verflüchtigt hat, so ist der nicht sublimirte Theil röthlich. Aber nach dem Erkalten erkennt man ausser der Verschiedenheit in der Farbe keinen Unterschied in ihren Eigenschaften. Das Gas ist wenig gefärbt.

Man erhält es auch, wenn 1 Atomgewicht Mangan-Hyposulfophosphit mit 2 Atomgewichten Schwefel sehr genau gemengt und das Gemenge in einer kleinen Retorte, am besten in sauerstofffreier Luft, erhitzt wird, bis nur noch Schwefelmangan übrig ist; das phosphorige Sulfid hat sich dann sublimirt.

Nimmt man ein Hyposulfophosphit, dessen Schwefelbasis nicht so leicht das unterphosphorige Sulfid verliert, z. B. Schwefelsilber, so sublimirt sich die Hälfte des phosphorigen Sulfids, und die andere Hälfte giebt neutrales Silber-Sulfophosphit. Dies gründet sich darauf, dass 1 Atom Schwefelbasis durch 1 Atom unterphosphoriges Sulfid gesättigt wird, während dagegen 2 Atome Schwefelbasis erforderlich sind, um 1 Atom phosphoriges Sulfid zu sättigen, woraus also folgt, dass 2 At. Hyposulfophosphit 1 Atom Sulfophosphit und 1 At. phosphoriges Sulfid hervorbringen.

Das phosphorige Sulfid ist blassgelb gefärbt; sublimirt oder geschmolzen bleibt es sehr lange Zeit weich, wie  $S_7$ , und es wird erst nach dem Erhärten undurchsichtig. Es sublimirt sich bei einer niedrigeren Temperatur, als Schwefel. In der Luft erhitzt brennt es mit weisgelber Flamme und starkem Rauch. Durch feuchte Luft wird es sehr rasch zerstört, es wird dabei weis und von Phosphorsäure sauer, worauf es, wenn man es auf die Zunge legt, hepatisch und bitter schmeckt. Die Zersetzung in der Luft geht sehr rasch vor sich, so dass es in einem hermetisch verschlossenen Glase aufbewahrt werden muss, wenn man es erhalten will. Dasselbe geschieht auch mit dem nicht sublimirten röthlichen. Es wird sehr leicht und

rasch von kaustischem Alkali, auch von Ammoniak aufgelöst, die Lösung ist blassgelb, und Säuren fallen daraus eine blasse, fast weisse, flockige und leichte Masse, welche langsam zu Boden sinkt, und welche, wenn sie sich angesammelt hat, blassgelb ist. Sie lässt sich auswaschen und trocknen, und wird in diesem Zustande weniger rasch durch die Luft zersetzt, als wenn sie geschmolzen oder sublimirt worden war. Ich lasse es unentschieden, ob dies die Folge einer veränderten isomeren Modification ist, entstanden durch die Verbindung mit dem Alkali. Es löst sich auch ziemlich leicht und in der Kälte in kohlen-saurem Kali und Natron, aber dabei scheidet sich Schwefel ab, ein Beweis, dass dadurch das phosphorige Sulfid eine Zersetzung erleidet.

Das phosphorige Sulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Phosphor . . . . .	39,394	2
Schwefel . . . . .	60,606	3

Atomgewicht 995,78 =  $PS_3$  oder  $\bar{P}$ . Ein Atom davon wird durch 2 Atome Schwefelbasis gesättigt, gleichwie 1 At. phosphorige Säure 2 Atome Sauerstoffbasis sättigt.

Phosphorsulfid wird gebildet, wenn sich Phosphor und Schwefel unter Explosion und Feuer-Phänomen vereinigen, wobei es sich auf die Körper niederschlägt, wodurch es abgekühlt wird. Es bildet dann einen dünnen, durchsichtigen, blassgelben Ueberzug. Diese Bereitungsmethode ist inzwischen nicht anwendbar.

Man erhält es mit Leichtigkeit auf dieselbe Weise, wie das phosphorige Sulfid, wenn man 1 Atomgewicht festes unterphosphoriges Sulfid mit 4 Atomgewichten Schwefel mengt und das Gemenge in einer sauerstofffreien Luft erhitzt, bis die Vereinigung stattfindet, welche mit einer augenblicklichen Wärmeentwicklung geschieht, wodurch sich eine Portion rasch sublimirt, aber ohne Explosion oder Feuererscheinung. In der grössten Leichtigkeit wird es aus Mangan-Hyposulfophosphit erhalten, wenn man dasselbe mit 4 Atomgewichten Schwefel mengt und erhitzt, wobei es sich in geringer Hitze sublimirt mit Zurücklassung von Schwefelmangan. Silber-Hyposulfophosphit giebt mit 4 Atomen Schwefel Silber-Sulfophosphat, und die Hälfte des Phosphorsulfids sublimirt sich.

Das Phosphorsulfid ist blassgelb gefärbt, wie das phosphorige Sulfid, aber es krystallisirt. Wird es sehr langsam ublimirt, so dass es Gelegenheit hat freistehende Krystalle zu bilden, so sind diese durchsichtig und so wenig gelb, dass sie, wenn sie dünn sind, ungefärbt aussehen. Die Flächen sind stark gestreift. Wird das Phosphorsulfid in flüssiger Form überdestillirt, so erstarrt es krystallinisch und löst sich dann leicht vom Glase ab. Beim raschen Erkalten krystallisirt es nicht, und es ist dann bald blassgelb und durchsichtig, bald weißlich und undurchsichtig. So wie es aus festem unterphosphorigen Sulfid durch Zusammenschmelzen erhalten wird, krystallisirt es nicht eher beim Erkalten, als bis es sublimirt worden ist. Geschmolzen ist es bei seinem Siedepunkte dunkel gefärbt, wie Schwefel, sein Siedepunkt ist höher, als der des Schwefels, und sein Gas ist gelb, aber weniger tief gefärbt, als das des Schwefels. In offener Luft erhitzt entzündet es sich und brennt mit blasser Phosphorflamme und vielem Rauch. Durch feuchte Luft wird es fast eben so leichtersetzt, wie das phosphorige Sulfid, und allmählig in eine Masse von weißem Schwefel, der mit flüssiger Phosphorsäure durchtränkt ist, verwandelt. Es löst sich in kaustischem Alkali, so wie auch in Ammoniak auf, fast wie ein zerfließendes Salz in Wasser. Die Lösung ist blassgelb und Säuren fallen daraus Schwefel unter starker Entwicklung von Wasserstoff-sulfid. Es sieht aus, als wenn kein Alkali-Sulfophosphat in Berührung mit Wasser existiren könne. Von kohlensaurem Kali und Natron wird es in der Kälte langsam und unter reichlicher Abscheidung von Schwefelflocken aufgelöst. Ist die Lösung bis zu ungefähr  $+ 60^{\circ}$  erhitzt, so wird es heftig aufgelöst unter Entwicklung eines geruchlosen Kohlensäuregases, ohne dass sich dann Schwefel absetzt. Beim Kochen wird Kohlensäuregas und Wasserstoffsulfid gleichzeitig entwickelt.

Das Phosphorsulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Phosphor . . .	28,06 . . .	2
Schwefel . . .	71,94 . . .	5

Atomgewicht 1398,11 =  $PS^5$  oder  $\overset{5}{P}$ . 1 Atom Phosphorsulfid sättigt 2 Atome Schwefelbasis, gleichwie 2 Atome Sauerstoffbasis durch 1 Atom Phosphorsäure gesättigt werden.

Wird flüssiges unterphosphoriges Sulfid in einem Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so entsteht eine kleine Explosion ohne Feuer-Phänomen, wodurch das unterphosphorige Sulfid mit Heftigkeit umher geworfen wird. Bist man an einem Rohr 3 Kugeln aus, legt ein wenig unterphosphoriges Sulfid in die mittlere derselben, lässt dann einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch gehen, und erhitzt, wenn alle Luft dadurch ausgetrieben ist, das unterphosphorige Sulfid gelinde, so wird der größte Theil davon in die beiden anderen Kugeln geworfen. Man erhitzt dann das, was in die dem Gasapparat zugekehrte Kugel gekommen ist, was vielleicht noch eine kleine Explosion giebt, und destillirt dasselbe in dem Strom von Schwefelwasserstoffgas in die mittlere Kugel, in welche man darauf das, was in die dritte Kugel geworfen wurde, zurückzuführen sucht. Alles wird nun zurück in diese destillirt, was ohne weitere Explosion geschieht. Bei dieser Destillation wird der Rückstand allmählig dunkler gelblich in dem Masse, als viel von dem unterphosphorigen Sulfid abdestillirt, und er krystallisirt, wenn man ihn erkalten lässt. Völlig bis in die letzte Kugel abdestillirt, erhält man ein sehr blasses Liquidum, welches zu sehr blassgelben oder kaum gefärbten Blättern von Phosphorsulfid erstarrt, deren Menge jedoch sehr unbedeutend ist, der größte Theil der Masse ist eine Lösung des Phosphorsulfids in unterphosphorigem Sulfid, welches von den Krystallblättern abgepresst werden kann. Dieser Versuch weist aus, dass das unterphosphorige Sulfid aus dem Wasserstoffsulfid ein wenig Schwefel aufnimmt, und dass das Phosphorsulfid in unterphosphorigem Sulfid auflöslich ist und aus der in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten anschießt.

Leitet man wasserfreies Wasserstoffsulfid über krystallisiertes Phosphorsuperchlorid, so bildet sich Salzsäuregas, aber kein Phosphorsulfid. Das Superchlorid verwandelt sich allmählig in ein farbloses Liquidum, welches einen gewürzhaften Geruch besitzt, der hintennach äußerst scharf ist und Niesen erregt. Es wird sehr langsam durch Wasser zersetzt, wobei sich Wasserstoffsulfid entwickelt. Es wird leicht von Alkohol auch wenn er verdünnt ist, aufgelöst, und wird diese Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in kalischem Ammoniak vermischt, so erhält man einen reichlichen

nen Niederschlag, der ein basisches Kupfer-Subsulfophosphat ist =  $\text{Cu}^4 \text{P}$ , und die Lösung enthält Phosphorsäure, aber keine Schwefelsäure oder phosphorige Säure. Diese Verbindung ist von Serullas analysirt worden, aus dessen Resultat folgt, dass sie aus 1 Atom Phosphorchlorid und 2 Atomen Schwefelchlorid =  $\text{PCl} + 2 \text{SCl}$  besteht.

*Phosphorsupersulfuretum.* Wenn man ein wenig Schwefel in der Wärme in flüssigem unterphosphorigen Sulfid auflöst, so scheidet sich daraus beim Erkalten das Supersulfuretum in sehr regelmäßigen Krystallen an, die den Krystallen des Schwefels ähnlich sind. Schmilzt man in einer Temperatur, die nicht 100° übersteigt, 1 Atomgewicht unterphosphoriges Sulfid mit 2 oder mit 4 Atomgewichten Schwefel zusammen, so erhält man doch niemals, wie bereits im Vorhergehenden angeführt wurde, etwas anderes, als diese Krystalle von Supersulfuretum aus einer Mutterlauge des unterphosphorigen Sulfids angeschossen. Bei 4 Atomgewichten Schwefel erstarrt die ganze Masse beim Erkalten; aber bringt man sie in eine geeignete Stellung, so tropft allmählig das unterphosphorige Sulfid von den Krystallen des Supersulfurets ab. Steigt aber bei diesem Zusammenschmelzen die Temperatur bis zu einer gewissen, nicht ermittelten Gradzahl über + 100°, so explodirt die Masse und es wird Phosphorsulfid gebildet. Die Explosion ist am stärksten mit 1 Atomgewicht unterphosphorigem Sulfid auf 4 Atomgewichte Schwefel. Ist die Quantität des Schwefels größer, so bleibt der Ueberschuss davon im Zustande von  $\text{S}_7$  zurück, der sich sehr lange Zeit weich und lebhaft erhält. Die Verbindungen  $\text{P} + 3\text{S}$  und  $\text{P} + 5\text{S}$  entstehen also niemals ohne dass gleichzeitig eine starke Wärmeentwicklung, ein Verbrennungs-Phänomen, stattfindet, und dieses, wie wir gesehen haben, bei den rothen Modificationen weit schwächer ist, so könnte man vermuthen, dass im Uebergang des einen allotropischen Zustandes in den andern an diesem Wärmeentwicklungs-Phänomen theilzunehmen, wenn nämlich das Verbrennungsproduct sich in einer solchen isomeren Modification darstellte, dass man darin rothen Phosphor vermuthen könnte, wogegen jedoch die leichte Oxydierbarkeit in feuchter Luft zu sprechen scheint.

Das Supersulfuretum wird besonders regelmäßig krystallin erhalten, wenn man 1 Atomgewicht Schwefel in 1 Atom-

gewicht flüssigem unterphosphorigen Sulfid im Wasserbade auflöst, und dann das gut verschlossene Gefäß mit dem Wasserbade erkalten lässt. Man erhält dann einige wenige große Krystalle, welche gelb und glänzend sind, und häufig sehr viele Flächen haben, ähnlich den Krystallen von natürlichem Schwefel. Auch haben sie Blätterdurchgänge. Sie sind mit unterphosphorigem Sulfid durchdrungen, welches ihnen hartnäckig anhängt, und in Folge dessen auch frische Bruchflächen der Krystalle in der Luft schwach rauchen. Sie können davon befreit werden, wenn man sie gut abtrocknet, dann etwas zerstückelt und nun unter eine Glasglocke auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier bringt, und daneben eine kleine Schale mit Wasser stellt. Unter den Rand der Glocke wird ein Keil geschoben, um Luftwechsel zu gestatten. Es dauert sehr lange, bis alles unterphosphorige Sulfid auf diese Weise in Phosphorsäure, Schwefelsäure und Supersulfuretum verwandelt ist. Aber früher oder später ist der Geruch nach unterphosphorigem Sulfid verschwunden, worauf man die Krystalle herausnimmt, abwäscht und über Schwefelsäure trocknet. Sie können dann lange Zeit in der Luft liegen, ohne dass die Flächen derselben ihren Glanz verlieren; wiewohl sie doch immer, nachdem sie lange der Luft ausgesetzt worden waren, ein feuchtes Lackmuspapier, wenn man sie darauf legt, röthen. In einer verschlossenen Flasche mit trockner Luft lassen sie sich ohne Veränderung aufbewahren. Sie schmelzen ungefähr bei dem Schmelzpunkte des Schwefels, und lassen sich dann überdestilliren, ohne dass unterphosphoriges Sulfid davon weggeht. Das Destillat krystallisirt nicht und bleibt nach dem Erkalten lange Zeit weich. War bei dieser Destillation das Supersulfuret nicht völlig frei von unterphosphorigem Sulfid, so entsteht beim Erhitzen eine Explosion, in Folge der Bildung von Phosphorsulfid. Sie ist, wenn nicht der Rückhalt an unterphosphorigem Sulfid von größerer Bedeutung war, nicht so heftig, dass das Gefäß zerschlagen wird. Hat man aber die Retorte lose in die Vorlage eingeschoben, so wird sie gewöhnlich mehrere Ellen weit weggeschleudert. Das Supersulfuret löst sich in kaustischen Alkalien mit Erscheinungen, wie wenn es ein Gemenge von unterphosphorigem Sulfid und Schwefel wäre. Man erhält phosphorsaures und unterschwefligsaures Kali, und außerdem Kalium-Supersulfuretum. In ge-

nder Wärme lässt es sich noch mit mehr Schwefel zusammenschmelzen. Nach mehreren Analysen, welche ich mit dem von unterphosphorigem Sulfid befreiten Supersulfuretum ange-  
teilt habe, besteht es aus:

	Procente.	Atome.
Phosphor . . .	13,979 . . .	2
Schwefel . . .	86,021 . . .	12

Atomgewicht  $2806,26 = P + 12S$ . Nach der, S. 16, angegebenen Analyse von Dupré würde es bestehen aus  $P + 6S$ ; aber dies ist ein Irrthum. Da vermuthet werden konnte, dass dem Supersulfuretum, welches ich analysirte, ein guter Theil von seinem Phosphorgehalt verloren gegangen sei, indem es längere Zeit einer feuchten Luft ausgesetzt gewesen war, analysirte ich einen einzigen gröfsern Krystall, der etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Gramm wog, und welcher dazu direct aus der Mutterlauge genommen und darauf durch Abtrocknen mit reiner Leinwand so gut als möglich von jener befreit wurde. Er enthielt nahe an 85 Procent Schwefel. Schwefelverbindungen, die eine so grofse Anzahl von Schwefelatomen enthalten, sind weniger gewöhnlich. Aber wir werden bei dem Arsenik, welches in allen Stücken den Phosphor in seinem gewöhnlichsten allotropischen Zustande nachahmt, ein ähnliches Beispiel treffen, welches jedoch noch mehr Schwefel enthält, nämlich 18 Atome.

#### 4. Kohlensulfid.

Dieser Körper ist von Lampadius entdeckt worden, der ihn zufällig bei der Destillation eines Schwefelkieses mit Kohle erhielt, ihn nachher aber nicht von neuem wieder hervorbringen konnte. Er nannte ihn *Schwefel-Alkohol*. Einige Zeit nachher entdeckten ihn Clement und Desormes von neuem, und zugleich die Methode seiner Bereitung; sie fanden, dass er aus Schwefel und Kohle zusammengesetzt sei. Berthollet d. J. suchte zu beweisen, dass er keine Kohle, sondern Schwefel und Wasserstoff enthalte, und mehrere Chemiker nahmen an, er sei ein im Maximum geschwefelter Wasserstoff. Cluzel suchte darzuthun, dass er Wasserstoff, Kohle, Stickstoff und Schwefel enthalte, den letztern aber in einem solchen Zustande, dass er mehr Schwefelsäure als der ge-

wöhnliche Schwefel gebe, und dass dieser Schwefel ein Oxyd des Schwefelradicals sei, welches im Kohlensulfid enthalten sein sollte. Endlich bewiesen Berthollet d. Aeltere, Vauquelin und Thénard, dass er aus Schwefel und Kohle ohne Wasserstoff bestehe, welches auch durch einige Versuche bestätigt wurde, die ich in Gesellschaft mit Marcet in London anstellte.

Durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel und Kohle kann diese Verbindung nicht erhalten werden, weil sich der Schwefel schon bei einer niedrigeren Temperatur verflüchtigt, als die ist, bei welcher die Vereinigung stattfindet. Um dies zu bewirken, muss man daher den Schwefel in Gasgestalt über glühende Kohlen leiten. In dieser Absicht füllt man ein Rohr von Porzellan mit kleinen Stücken frisch und wohl ausgeglühter Kohle, und legt dasselbe, wie Fig. 16. Taf. I. zeigt, etwas geneigt durch einen länglichen, mit einem Aufsatz versehenen Ofen, worin es bis zum starken Glühen erhitzt werden kann. Das obere Ende *A* des Rohrs wird mit einem Korkstöpsel verschlossen, und in das untere *B* ist ein durchbohrter Kork eingesetzt, in welchen eine weite gebogene Glasröhre *C* luftdicht eingepasst ist, deren anderer Schenkel durch einen Kork in die halb mit Wasser gefüllte Flasche *D* reicht. Die Röhre *C* dient zur Ableitung des sich nicht verdichtenden Gases, welches hauptsächlich aus Schwefelwasserstoffgas besteht.

Sobald die mit Kohlen gefüllte Porzellanröhre vollkommen glühend geworden ist, steckt man in das obere Ende *A* ein Stückchen Schwefel und verschließt es darauf wieder sogleich mit dem Kork. Der Schwefel schmilzt, verwandelt sich in Gas, muss als solches durch die glühende Kohle hindurchstreichen und verbindet sich nun mit derselben zu Kohlensulfid, welches sich unter dem Wasser der Flasche *D* ansammelt. Das Einlegen von Schwefelstücken wiederholt man, so man kein Kohlensulfid mehr übergehen sieht. Wiewohl man Sorge haben muss, dass stets Schwefel im Ueberschuss der Kohle in Berührung komme, so darf dieser doch auch nicht so groß sein, dass viel Schwefel ungebunden übergeht, weil sich dieser sonst in der Leitungsröhre verdichten und dieselbe verstopfen würde, ein Umstand, dessen Vermeidung überhaupt die größte Schwierigkeit bei dieser Operation ausmacht. Da die theueren Porzellanröhren leicht dem Zerspringen aus-



setzt sind, besonders an der Stelle, wo man die Schwefelstücke einlegt, so hat L. Gmelin statt dessen die Anwendung von gusseisernen Röhren empfohlen, welche, wenn die Hitze nicht zu stark ist, die Operation sehr gut aushalten, ohne dass sich inwendig viel Schwefeleisen bildet, und die also viele Male dazu dienen können \*).

Diese Operation kann man auch auf die Weise abändern, dass man den Schwefel in einer an die Röhre angefügten Retorte zum Kochen bringt und in Gasgestalt durch die glühenden Kohlen treibt, welches Verfahren den Vortheil hat, dass es so leicht Schwefel ungebunden übergeht und die Leiröhre verstopft.

Ein anderes Verfahren zur Bereitung des Kohlensulfids ist von Brunner angegeben worden. Sein Apparat besteht aus zwei umgekehrt auf einander gesetzten und lutirten Grauwitiegeln; durch ein Loch im Boden des obern geht eine Porzellanröhre bis auf den Boden des untern; ersterer hat außerdem noch oben in der Seite eine Oeffnung, in welcher eine zweite und gekrümmte Röhre befestigt ist. Die so auf einander gesetzten Tiegel werden mit Kohlenstücken gefüllt, um Glühen erhitzt, und während dessen durch die gerade Röhre Schwefelstücke eingebracht, die jedesmal hernach wieder verschlossen wird. Das durch die seitwärts eingesetzte Röhre abdestillirende Product wird in einer abgekühlten, mit einer Ableitungsröhre versehenen Vorlage aufgesammelt, und zwar nicht unter Wasser, um nicht durch den dadurch bewirkten Gegendruck das luftdichte Schließen der lutirten Fugen zu erschweren.

Mitscherlich wendet statt dessen ein aus Gusseisen verfertigtes Gefäß an, und Pleischl, dem es nicht glückte, den Brunner'schen Apparat dicht zu erhalten, hat denselben auf folgende Weise abgeändert: Er nimmt eine tubulirte Retorte von Steingut, so wie sie käuflich zu haben sind. In den Tubulus derselben setzt er eine  $1\frac{1}{2}$  Fuss lange Porzellanröhre

\*) In Ermangelung eines länglichen Röhren-Ofens kann man sich dabei auch auf die Weise helfen, dass man das Rohr mit seinen beiden Enden auf zwei, auf die schmale Kante gestellte Mauersteine legt, die zur festesten Lage desselben nach seiner Rundung etwas ausgehauen sind. Den Zwischenraum zwischen beiden Steinen umstellt man mit anderen Steinen, und macht darin das Feuer an.

ein, so dass sie bis zu  $1\frac{1}{2}$  Zoll vom Boden absteht, und kittet sie mit einem Lutum von Thon und Sand luftdicht ein. Die Retorte wird durch den Hals mit haselnussgrossen Stückchen von Kohle gefüllt und in einen passenden Ofen eingesetzt. An den Hals der Retorte wird eine tubulirte Vorlage angelegt; was sich in derselben nicht condensirt, wird in eine zweite künstlich abgekühlte geleitet. In beiden ist Wasser enthalten. Die Retorte wird geneigt in den Ofen gelegt, so dass die, die Verlängerung des Tubulus bildende Röhre ausserhalb des Stroms der heissen Luft kommt. Ihre obere Mündung wird mit einem guten Kork verschlossen. Wenn die Retorte völlig glüht, wird von Zeit zu Zeit, und nicht zu viel auf ein Mal, Schwefel hineingegeben. Indem derselbe auf die, auf dem Boden liegende Kohle fällt, verwandelt er sich in Gas, er muss als solches durch die glühende Kohlenmasse hindurchgehen, und verbindet sich nun grossentheils mit Kohlenstoff. Ist die Retorte nicht zu klein, so erhält man nach wenigen Stunden gegen 2 Pfund Kohlensulfid, das nach der Rectification gegen 18 bis 20 Unzen giebt.

Auch kann man Kohlensulfid erhalten, wenn man ein Gemenge von Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) mit Kohle bei sehr starker Hitze in einer thönernen Retorte destillirt. Man erhält es aber so nur in geringer Menge, wiewohl frei von überschüssigem Schwefel. Auch erfordert diese Arbeit eine höhere Temperatur und eine längere Unterhaltung des Feuers.

Endlich kann man es auch bereiten, wenn man ein sehr fein gepulvertes und inniges Gemenge von 1 Th. Kohle und 4 Th. Schwefelkies (Schwefeleisen mit dem grössten Schwefelgehalt) bei starkem Feuer aus einer thönernen Retorte destillirt. Auch bei der Destillation eines Gemenges von Schwefel mit Wachs oder Zucker bildet sich, ausser Schwefelwasserstoffgas und anderen Producten, eine bedeutende Menge Kohlensulfid, das aber durch brenzliches Oel sehr verunreinigt ist.

Das Kohlensulfid sammelt sich unter dem Wasser der seiner Aufnahme bestimmten Flasche, als ein ölähnliches Liquidum an, wovon sich häufig eine gewisse Menge auf der Oberfläche des Wassers ausgebreitet erhält. Es ist in diesem Zustande gelb oder grünlichgelb, dickflüssig und trübe. Es enthält noch Schwefel aufgelöst, von welchem es durch De-

stillation bei ganz gelinder Wärme befreit werden muss. Alsmann ist es vollkommen farblos, wasserklar und höchst lichtbrechend. Ist es nach dem Destilliren noch etwas unklar, so führt dies von einer geringen Menge Wassers her, welches sich nach einigen Tagen abscheidet. Es besitzt einen eigenthümlichen, dem Schwefelwasserstoff entfernt ähnlichen, widrigen Schwefelgeruch, und einen scharfen, stechenden, etwas aromatischen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,272, sein Lichtbrechungsvermögen 1,645. Es kocht schon bei  $+ 46^{\circ}6$ ; das Verhältniss seiner Tension ist, nach Marx, so, dass es bei  $+ 10^{\circ}$  eine Quecksilbersäule von 7,38 Pariser Zoll Höhe, bei  $+ 15^{\circ}$  eine von 8,9 Zoll, und bei  $+ 20^{\circ}$  eine von 10,78 Zoll Höhe trägt. Das spec. Gewicht seines Gases ist, nach Gay-Lussac, 2,645. Das relative Lichtbrechungsvermögen des Gases ist 5,179. Es ist nicht bekannt, dass es bei irgend einem Kältegrade zum Erstarren zu bringen wäre. Durch eine Verdunstung unter der Luftpumpe kann eine Kälte bis zu  $- 60^{\circ}$  hervorgebracht werden, wobei der unverdunstete Theil noch flüssig bleibt.

Das Kohlensulfid ist höchst entzündlich, bedarf dazu kaum einer Temperatur des kochenden Quecksilbers, und fängt, wenn man ihm einen brennenden Körper nähert, schon in ziemlicher Entfernung Feuer. Es brennt mit blauer Flamme, giebt dabei schwefligsaures Gas und Kohlensäure, und entwickelt beim Verbrennen eine sehr hohe Temperatur. Es löst sich nicht in Wasser auf, dies nimmt aber den Geruch von ihm an, und enthält wahrscheinlich einen Theil verschlucktes Gas von diesem Körper, so wie es auch andere Gase aufnimmt. Vom Alkohol und Aether wird es in allen Verhältnissen aufgelöst. Es lässt sich leicht mit fetten und flüchtigen Oelen mengen und löst den Campher auf. Es wird von Luft und Wasser nicht zerlegt; wenn man es aber in einer verschlossenen Flasche mit ein wenig Wasser längere Zeit aufbewahrt, so dass es von Luft und Wasser zugleich berührt wird, so wird es gelb, und das Wasser enthält Schwefelsäure, die Luft aber Kohlensäuregas.

Bei der gewöhnlichen Lufttemperatur wirkt es nicht auf die Metalle; wenn es in Dampfgestalt mit glühenden Metallen in Berührung kommt, so verwandeln sich diese in Schwefelmetalle, und die Kohle schlägt sich auf den letzteren nieder.—

Kalium, in Dämpfen von Kohlensulfid erhitzt, entzündet sich, verdichtet, unter Erscheinung von Feuer, den Schwefel, und bildet Schwefelkalium mit Kohle gemengt. Leitet man Dämpfe von Kohlensulfid durch glühende Metalloxyde, so entsteht Kohlensäuregas, schwefligsaures Gas, und die reducirten Metalle werden mit Schwefel verbunden.

Das Kohlensulfid löst den Schwefel auf; die Auflösung ist dunkelgelb und setzt beim Verdunsten den Schwefel in Krystallen ab. Sie wird von Alkohol und Aether gefällt, wobei sich der Schwefel in nadelförmigen Krystallen absetzt. Schüttelt man die Auflösung des Schwefels im Kohlensulfid mit einem Blei- oder Silber-Amalgam, so nimmt das Metall den Schwefel auf. Das Kohlensulfid löst auch den Phosphor und zwar in großer Menge, nämlich nach Böttger bis zu 20fachen seines Gewichts auf. Hier ist jedoch zu bemerken, dass das Kohlensulfid, wenn es Schwefel aufgelöst enthält, viel mehr Phosphor auflöst, weil der Phosphor damit festes Phosphorsulfuret bildet, das sowohl das Volum als auch die Lösungskraft des Lösungsmittels vermehrt. Nach älteren Angaben werden 8 Theile Phosphor von 1 Th. Kohlensulfid gelöst. Phosphor in seinem milchweissen allotropischen Zustande ist nach Böttger's Versuchen unlöslich in Kohlensulfid. Man hat angegeben, dass diese Auflösung sich an der Luft selbst entzündet; ich habe dies aber nicht gefunden. Sie wird von Alkohol gefällt, welcher den Phosphor ausscheidet.

Das Kohlensulfid verbindet sich mit Chlor, welches davon aufgenommen wird, ohne dass aber sogleich eine weitere Einwirkung stattfindet. Kommen aber beide mit einander in Berührung mit Wasser, so zersetzen sie sich, und es bildet sich die Verbindung von kohlensaurem Kohlensuperchlorid mit schwefligsaurem Schwefelsuperchlorür, welche bereits bei der Kohlensäure beschrieben worden ist. Mit Jod verbindet sich das Kohlensulfid ebenfalls sehr leicht; das Jod löst sich darin auf und bildet eine schöne rothe Flüssigkeit. Wasser bringt darin keine, der eben angeführten, analoge Veränderung hervor; es löst nur einen Theil der Verbindung in sehr dunkelbrauner Farbe auf, wobei ohne Zweifel Wasser zersetzt wird. Um die Mündung einer Flasche herum, in welcher Jod, in Kohlensulfid aufgelöst, aufbewahrt wurde, habe

h rothe, luftbeständige Krystalle sich bilden gesehen, deren Zusammensetzung nicht untersucht ist.

Das Kohlensulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	15,374 . . .	1
Schwefel . . .	84,626 . . .	2

Atomgewicht 477,45 = CS<sup>2</sup> oder  $\ddot{C}$ . Es vereinigt sich nicht mit löslichen Schwefelbasen zu Sulfocarbonaten, in welchen die Base halb so viel Schwefel enthält als das Kohlensulfid. Mit kaustischen Alkalien geschieht dagegen die Verknüpfung schwierig und langsam, weil die Flüchtigkeit des Kohlensulfids nicht die Unterstützung durch Wärme gestattet. 1 Atom Kohlensulfid zersetzt 2 Atome Alkali, mit dessen Sauerstoff der Kohlenstoff Kohlensäure bildet, während das Radical des Alkali's den Schwefel aufnimmt zu 2 Atomen Schwefelalkali, welches dann mit 2 Atomen unzersetztem Kohlensulfid zusammentritt. Ist das kaustische Alkali in Alkohol aufgelöst, so geschieht diese Zersetzung viel rascher, weil sich das Kohlensulfid davon aufgelöst wird.

*Verbindung von Kohlensulfid mit Wasserstoffsulfid.* Sie ist von Zeise entdeckt worden. Nach ihm wird sie auf folgende Weise erhalten: Man sättigt wasserfreien Alkohol mit Ammoniakgas (dessen Bereitung späterhin beschrieben wird), und löst in einem wohl verkorkten Gefäße Kohlensulfid in der erhaltenen Flüssigkeit auf. Nach einer Weile setzt sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Bildung 1 bis 1½ Stunde lang fortfährt. Dieses Pulver ist ein Salz, welches aus Schwefelammonium und Kohlensulfid besteht. Es wird zuerst mit Alkohol, und dann mit Aether ausgewaschen; denn von Wasser wird es zersetzt. Wird es hierauf mit zuvor etwas verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure übergossen, so scheidet sich eine ölartige, rothbraune, durchscheinende Flüssigkeit aus, ohne dass sich dabei eine in Betracht kommende Menge von Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Man lässt hierauf das Gemenge sogleich mit viel Wasser verdünnen, worin dann die ölartige Säure in reinerem Zustande zu Boden sinkt. Es ist nicht allein das Ammoniumsalz, vermittelst dessen diese Säure gebildet werden kann; man erhält sie überhaupt durch ähnliche Behandlung eines jeden Kohlen-

schwefelsalzes, dessen elektropositives Metall das Wasser oder die Chlorwasserstoffsäure zersetzen kann. Diese Säure ist übrigens von geringer Beständigkeit und fängt bald an sich zu zersetzen, und zwar gleich stark in reinem und in saurem Wasser. Sie röthet das Lackmuspapier und treibt auf nassem Wege die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Salzen, z. B. aus kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Baryt, mit welchen sie in Wasser lösliche Kohlen-schwefelsalze (*Sulfocarbonate*) bildet.

Diese Säure besteht aus Wasserstoffsulfid, verbunden mit einer Menge Kohlen-sulfid, die doppelt so viel Schwefel als das Wasserstoffsulfid, enthält, d. h. aus 1 At. von jedem. Dem Gewichte nach beträgt dies 30,9 Wasserstoffsulfid und 69,1 Kohlen-sulfid. Wird die Zusammensetzung nach dem Volumen der Elemente in Gasform berechnet, so besteht sie aus 1 Volumen Kohlen-stoff, 2 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Schwefel, von welchem letztern das eine mit dem Wasserstoff und die beiden anderen mit dem Kohlen-stoff verbunden sind. Kommt diese Säure mit einer Salzbasis in Berührung, so oxydirt sich der Wasserstoff durch deren Sauerstoff, das Metall verbindet sich mit dem Schwefel, und das Schwefelmetall mit dem Kohlen-sulfid.

*Kohlen-Sulfi-Chlorid* ist von Wöhler und Kolbe entdeckt worden. Es wird erhalten, wenn man ein wenig Kohlen-sulfid in eine gröfsere mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche giefst, diese dann sogleich verschließt und 3 bis 4 Wochen lang stehen lässt, gleichviel ob im Dunkeln oder an einem hellen Ort. Das Chlorgas wird dann allmählig absorbiert und es ist gut, die Vorkehrung zu treffen, dass sich das absorbierte Chlorgas durch neues trocken-ses ersetzen kann. Es ist jedoch nicht erforderlich, wenn man nicht mehr Kohlen-sulfid eingegossen hat, als durch das Chlor zersetzt werden kann. Dabei vereinigt sich die Hälfte des Kohlen-sulfids mit dem Chlor zu Chlorschwefel und Kohlen-superchlorid, von dem das letztere mit der andern Hälfte des Kohlen-sulfids in einer gemischten Verbindung bleibt. Man giefst dann das gemischte Liquidum heraus, und destillirt es mit Wasser, wodurch der Chlorschwefel zersetzt wird und die Verbindung des Kohlen-sulfids mit dem Superchlorid mit dem Wasser übergeht. Sie ist jedoch schwierig vollkommen frei von Chlorschwefel sowie

Das Kohlensulfid, wenn dieses im Ueberschuss vorhanden war, erhalten. Deshalb wird sie mehrere Male mit Wasser destillirt und zuletzt mit einem Zusatz von Talkerdehydrat.

Man erhält sie auch, wenn man Salzsäure, Braunstein und Kohlensulfid in einer verschlossenen Flasche vermischt und einige Wochen lang zusammen stehen lässt, während man sie täglich ein oder zweimal durchschüttelt. Zuletzt wird das Gemenge destillirt und das Destillat durch Rectification mit Wasser und Talkerdehydrat gereinigt.

Sie ist ein gelbliches Liquidum, welches eigenthümlich riecht und stark die Augen reizt. Ihr specifisches Gewicht = 1,46, ihr Siedepunkt ungefähr + 70°. Sie lässt sich leicht mit Wasser vermischen und verändert sich nicht durch Säuren, selbst nicht durch rauchende Salpetersäure. Durch in Wasser aufgelöstes kaustisches Kali wird sie allmählig zersetzt; das Kohlensulfid wird auf die oben angeführte Weise abgesetzt und zuletzt bleibt nur Kohlensuperchlorid übrig.

Im völlig reinen Zustande besteht sie aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	10,72 . . . .	2
Schwefel . . . . .	32,16 . . . .	2
Chlor . . . . .	56,76 . . . .	4

Atomgewicht  $1437,878 = CS_2 + CCl_2$ .

Wird ein Gemenge von gasförmigem Kohlensuperchlorid und Schwefelwasserstoffgas durch ein mit Porzellanstücken gefülltes glühendes Porzellanrohr getrieben, so bildet sich derselbe Körper und zugleich Salzsäuregas. Treibt man aber trocknes Chlorgas, in welchem bei + 15° bis + 20° Kohlensulfid bis zur Sättigung abgedunstet ist, durch ein solches glühendes Porzellanrohr, so erhält man nur Chlorschwefel und Kohlensuperchlorid mit einander gemengt, wie schon S. 303 die Vorbereitungsmethode des letztern angegeben worden ist.

## II. Sulfide mit zusammengesetztem Radical.

Von diesen sind bis jetzt noch sehr wenige bekannt. Ich habe bei der Abhandlung der Formylsäure und der Acetylure angeführt, dass Sulfide von ihren Radicalen existiren; aber wir wissen darüber so äußerst wenig, dass ich hier

nichts darüber hinzuzufügen habe. Ich kann daher hier nur ein einziges Beispiel anführen.

### Urénsulfid.

Dieses Sulfid ist von Zeise entdeckt und analysirt worden. Ich habe bei Beschreibung der Cyanurensäure bemerkt, dass der Harnstoff, aus dem sie hervorgebracht wird, Ammoniak sei, gepaart mit dem Oxyd eines ternären Radicals, des Urenoxyds,  $= C^2 H^2 N^2 + 2 O$ . Wenn die beiden Sauerstoffatome desselben gegen 2 Atome Schwefel ausgewechselt werden, so entsteht das Urensulfid, welches jedoch eben so wenig, wie das Urenoxyd im isolirten Zustande bekannt ist, sondern entweder mit Wasserstoffsulfid oder mit Schwefelbasen verbunden. Die Verbindungen des Urensulfids mit Schwefelammonium und mit Wasserstoffsulfid werden nach Zeise auf folgende Weise hervorgebracht: Wasserfreier Alkohol wird mit so viel Ammoniakgas gesättigt, als er bei  $+ 10^\circ$  aufnehmen kann, worauf er mit 0,4 seines ersten Volumens wasserfreiem Alkohol und 0,16 desselben Volums Kohlensulfid in einer Flasche vermischt wird, welche man damit völlig anfüllen muss, und welche, wohlverschlossen, in einer Temperatur von  $+ 15^\circ$  erhalten wird. Nach Verlauf von  $1\frac{1}{2}$  Stunde hat sich ein krystallinisches Salz gefällt; dieses ist die zweite (S. 885.) beschriebene Verbindung von Kohlensulfid mit Schwefelammonium. Die klare Flüssigkeit wird dann vom Salze so schnell als möglich durch Leinen abgeseiht und in eine andere Flasche gegossen, welche, luftdicht verschlossen, 10 Stunden lang in eine Temperatur von  $+ 15^\circ$  gesetzt, hierauf bis zu  $+ 8^\circ$  abgekühlt, und endlich in mit Eis gemengtes Wasser gestellt wird. Hierdurch erhält man nun ein anderes Salz angeschossen, welches eine Verbindung von Schwefelammonium mit Urensulfid ist. Dieses Salz wird herausgenommen, mit wenigem eiskalten Alkohol gewaschen und zwischen Löschpapier gepresst. Ein Theil dieses Salzes wird in 3 Theilen Wasser aufgelöst und sogleich mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt worden, vermischt; nachdem noch die Flüssigkeit wohl unter einander gemengt ist, wird sie mit vielem Wasser auf einmal verdünnt, wobei sich ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ein ölartiger Kör-



er zu Boden setzt. Dieses ist das Doppelsulfid. In reinem Zustande ist es farblos; seine Eigenschaften sind aber nicht näher untersucht, weil es sehr schnell vom Wasser zersetzt wird. Zeise hat außerdem bemerkt, dass wenn das trockene Salz mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen werde, sich eine talgartige Masse abscheide, welche von der Flüssigkeit schnell zersetzt wird, und die ebenfalls nicht weiter untersucht werden konnte. Wenn dieses Doppelsulfid mit einer oxydirten Basis in Berührung kommt, so wird diese vom Wasserstoffsulfid in ein Schwefelmetall verwandelt, welches mit dem Urensulfid in Verbindung tritt.

Das Urensulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . . .	20,246 . . . .	2
Wasserstoff . . . .	1,681 . . . .	2
Stickstoff . . . .	23,857 . . . .	2
Schwefel . . . .	54,216 . . . .	2

Atomgewicht  $742,09 = C^2H^2N^2 + 2S$ . Das Doppelsulfid besteht aus 77,64 Theilen Urensulfid und 22,36 Th. Wasserstoffsulfid  $= H + C^2H^2N^2S^2$ , mit einem Atomgewicht  $= 955,44$ . Die Verbindungen des Urensulfids mit Schwefelbasen können nur in wasserfreiem Alkohol hervorgebracht werden. Wasser trennt ihre Grundstoffe und bringt andere Verbindungen hervor. Die Base enthält halb so viel Schwefel, als das Sulfid.

Es verdient bemerkt zu werden, dass das Uren eben so zusammengesetzt ist, wie die Cyanwasserstoffsäure, und das Urensulfid eben so, wie die Rhodanwasserstoffsäure, von der es sich dadurch unterscheidet, dass der Wasserstoff in dem erstern im Radicale enthalten ist, während dagegen der Schwefel in der letztern einen Bestandtheil des Radicals ausmacht  $= C^2H^2N^2 + S^2$  und  $C^2N^2S^2 + H^2$ .

## Verbesserungen.

- Seite 4 Zeile 14 v. u. statt 1770, lies: zwischen 1770 und 1780.
- » 7 » 11 v. o. st. was Form und Kraft hat, lies: was mit einer Kraft Aehnlichkeit hat.
- » 9 » 8 v. o. lies: unzugängliche.
- » 18 » 9 v. o. lies: unter einander.
- » 42 » 20 v. o. lies: von noch nicht erwärmtem.
- » 43 » 14 v. o. st. zu 0° lies: zu 10°.
- » 61 » 4 v. o. st. gegebenen Atom lies: gegebenen Volum.
- » 66 » 18 v. o. st. Pouillet's lies: Thilorier's.
- » 69 » 18 v. o. st. Leitern lies: Nichtleitern.
- » 74 » 11 v. u. st. es ist — E lies: es ist + E.
- » 79 (statt 97) steht in der Figur B wo B' stehen sollte und umgekehrt.
- » 113 Zeile 9 v. o. st. 1790 lies: 1799.
- » 121 » 20—21 v. o. st. multiplicirt nur die Atomgewichte zur linken, wenn welche dahin gestellt sind, lies: multiplicirt nur das Atomgewicht, welches links davor steht.
- » 122 » 11 v. o. st.  $\text{FeS}^{\text{a}}$  lies:  $\text{FeS}^{\text{b}}$ .  
st.  $\text{KS}^{\text{a}}$  lies:  $\text{KS}^{\text{b}}$ .
- » 159 » 8 v. o. st. unter + 350° lies: nahe unter + 350°.
- » 181 » 16 v. o. st. das Schwefelwasserstoffgas lies: des Schwefelwasserstoffgases das Gewicht des Wasserstoffs ab.
- » 186 » 9 v. o. st. Wasserstoffsäuren lies: Sulfiden.
- » 197 » 14 v. u. st. diese lies: dieses Papier.
- » 200 » 11 v. u. st. welche lies: welches.
- » 204 » 16 v. u. l. tubulirte Vorlage.
- » 217 » 8 v. o. st. 1744 lies: 1774.
- » 233 » 7 v. u. st. Chlorür lies: Chlorid.
- » 279 » 6 v. u. st. zu seiner lies: in seiner.
- » 289 » 18 v. o. st. jedem lies: jenem.
- » 291 » 20 v. o. st. frei werden lies: latent werden.
- » 293 » 7 v. u. hinzuzufügen: und kohlenaurer Baryt.
- » 295 » 6 v. u. st. Retorte lies: Vorlage.
- » 302 » 22 v. o. st. Alkohols l. der Formylsäure.
- » 339 » 13 v. u. st.  $\text{CN}^{\text{a}}$  lies:  $\text{CN}^{\text{b}}$ .
- » 359 » 20 v. o. st. hinzukommt lies: sich ausscheidet.
- » 367 » 14 v. u. st. und suchte lies: und er suchte.
- » 469 » 5 v. o. st.  $\text{HS}^{\text{a}}$  lies:  $\text{HS}^{\text{b}}$ .
- » 541 » 6 v. o. st. die Volumen lies: sein Volumen.
- » 554 » 3 v. o. st. Phosphorsäure lies: \*Phosphorsäure.
- » 557 » 8 v. o. st. und was 1 Atom lies: und welche dann nicht immer 1 Atom.

